This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

[redacted]

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXV.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

FÜNF UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND FÜNFZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND EIN UND NEUNZIGSTER.

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1862.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper; von R. Clausius 1

II. Maafsbestimmungen der elektromotorischen Kräfte; von W. Hankel 57

III. Ueber das phosphorische Leuchten des Fleisches; von Demselben 62

IV. Ueber die durch Temperaturverschiedenheit sich berührender Körper verursachten Töne; von C. Sondhauſs 71

V. Untersuchungen über die Sinnesthätigkeiten der Netzhaut; von H. Aubert 87

VI. Ueber einen neuen Apparat zur Darstellung von Schwingungscurven; von F. Melde 117

VII. Beiträge zum Studium der Salpeterbildungen; von F. Goppelsröder 125

VIII. Ueber die Farbe des Wassers; von W. Beetz 137

Seite

IX. Ueber die näheren Bestandtheile des Meteoreisens; die Nadeln, die Eisenkügelchen, der Mohr; von Freiherrn v. Reichenbach 148

X. Das Typoskop; von H. Emsmann 157

XI Ueber die Wirkung plötzlicher bedeutender Temperaturveränderungen auf die Pflanzenwelt; von H. Karsten 159

XII. Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren; von W. Heintz 165

XIII. Der grofse intermittirende Wassersprudel zu Bad Neuenahr an der Ahr; von Nöggerath 169

XIV. Ueber einen zu Dhurmsalla in Indien gefallenen Aërolithen; von Ch. Jackson 175

XV. Zusammenhang zwischen Erdbeben und magnetischen Störungen; von J. Lamont 176

(*Geschlossen am* 29. *Januar* 1862.)

Zweites Stück.

I. Ueber die durch Temperaturverschiedenheit sich berührender Körper verursachten Töne; von C. Sondhauſs (Schluſs) 177

II. Ueber die Gesetze des Magnetismus in Elektromagneten bezüglich einiger von G. Wiedemann erhobener Bedenken; von J. Dub 198

III. Beitrag zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen; von R. Th. Simmler 242

IV. Ueber die Diathermansie der Medien des Auges; von R. Franz 266

V. Ueber die Diglycolsäure (Para-Aepfelsäure); von W. Heintz . 280

VI. Ueber den Einfluſs des atmosphärischen Drucks auf einige Verbrennungserscheinungen; von E. Frankland 296

VII. Ueber eine eigenthümliche Stromtheilung bei Entladung der Leidener Batterie; von W. Feddersen 336

Seite

VIII. Zur Kenntnifs des Verwesungsprocesses; von H. Karsten. . 343

IX. Resultate einer Untersuchung über die Phosphorescenz verdünnter Gase; von Morrem 350

(*Geschlossen am* 4. *März* 1862.)

Drittes Stück.

I. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle; von A. Matthiefsen und M. v. Bose . . 353

II. Ueber die Volumscurven der gesättigten Salzlösungen; von P. Kremers 397

III. Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen; von R. Th. Simmler (Schluss) 425

IV. Ueber die Diglycolsäure (Para-Aepfelsäure); von W. Heintz (Schluss) 452

V. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath 466

VI. Ueber das selensaure Nickeloxydul mit fünf Atomen Wasser; von Demselben 487

VII. Ueber ein neues Verfahren, Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen; von F. Goppelsröder 487

VIII. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose 494

IX. Ueber eine auf Allotropie begründete verschiedenfarbige kieselsaure Bleiverbindung (Bleifluss); von C. Elsner 508

(*Geschlossen am* 4. *April* 1862.)

Viertes Stück.

I. Der Rückstand der Leidener Batterie als Prüfungsmittel für die Art der Entladung; von A. v. Oettingen 513

II. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose (Schluss) . . . 557

Seite

III. Ueber die Isomorphie der Sulfate von Kadmium, Didym und Yttrium; von C. Rammelsberg 579

IV. Ueber das iodsaure Natron-Chlornatrium; von Demselben . 584

V. Vermischte Mittheilungen; von R. Th. Simmler 593

1. Versuch einer Erklärung der eigenthümlichen Beleuchtung bei Sonnenfinsternissen S. 593. 2. Ein Erythrophytoskop S. 599. 3. Einiges über die Fluorescenz und Absorptions-Erscheinungen beim Blattgrün S. 603. 4. Fluorescenz anderweitiger Flüssigkeiten S. 617. 5. Gallussäure im Bündner Rothwein 617. 6. Analysen einiger Kalksteine S. 618.

VI. Ueber die näheren Bestandtheile des Meteoreisens; vom Freiherrn v. Reichenbach (Ueber das Schwefeleisen) 620

VII. Ueber die Ursache der blasigen Structur des Kupfers; von W. J. Russell und A. Matthiefsen 637

VIII. Ueber eine neue kreisförmige Verwachsung des Augits; von G. Rose 643

IX. Ueber das Hörbarmachen von Beitönen durch Interferenz; von H. W. Dove 650

X. Vorläufige Notiz über Iodstickstoff; von C. Stahlschmidt . . 653

XI. Bemerkungen über den Pulshammer; von G. Scoppewer . 654

XII. Fluorescenz der Wärme; von O. Dammer 658

XIII. Ueber einige merkwürdige Erscheinungen bei dem Gewitter vom 26. April 1862; von J. Schneider 659

(*Geschlossen am* 13. *Mai* 1862.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Taf. I. — Sondhauſs Fig. 1 u. 2, S. 73; Fig. 3 u. 4, S. 74; Fig. 5, S. 75; Fig. 6, S. 76. — Aubert, Fig. 7, S. 89; Fig. 8 u. 9, S. 90, Fig. 10, S. 91; Fig. 11, S. 116. — Melde, Fig. 12, S. 119. — Beetz, Fig. 13 u. 14, S. 139.

Taf. II. — Frankland, Fig. 1, S. 310; Fig. 2, S. 324. Feddersen, Fig. 3, S. 342. — Matthieſsen, Fig. 4, S. 353; Fig. 5, S. 356; Fig. 6, S. 383.

Taf. III. — Frankland, Fig. 1 u. 2, S. 320.

Taf. IV. — G. vom Rath, Fig. 1^a u. 1^b, S. 467; Fig. 2^a u. 2^b, S. 468; Fig. 3^a u. 3^b, S. 468; Fig. 4, 475; Fig. 5^a, 5^b u. 6, S. 478; Fig. 7, S. 480; Fig. 8, S. 485.

Taf. V. — Goppelsröder, S. 494.

Taf. VI. — Kremers, Fig. 1, S. 410; Fig. 2 u. 3, S. 412 u. 413; Fig. 4, 5, 6, 7 S. 416 u. 417.

Taf. VII. — Rammelsberg, Fig. 1 u. 2, S. 582; Fig. 3, S. 583. — Rammelsberg, Fig. 4, 5 u. 6, S. 585; Fig. 7, 8 u. 9, S. 588. — Simmler, Fig. 10, S. 600; Fig. 11, S. 606; Fig. 12, S. 612; Fig. 13, S. 616.

Taf. VIII. — G. Rose, Fig. 1, S. 643; Fig. 2, S. 643; Fig. 3, S. 644; Fig. 4 bis 7, S. 646 u. 647; Fig. 8 u. 9, S. 643.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von F. Goppelsröder, Heft I.

S. 128 Z. 2 v. o. statt: wässerigere Decoct lies: wässerige Decoct
S. 128 Z. 4 v. u. statt: ozonische Substanzen lies: organische Substanzen
S. 135 Z. 18 v. o. statt: Abwesenheit von Nitraten lies: Anwesenheit usw.

Zum Aufsatz von W. Beetz, Heft I.

S. 139 Z. 1 v. u. statt: *Salmonia*, 3. *Edit. p.* 317 lies: *Bibl. univ. Nov.* 1832
S. 140 Z. 2 v. u. statt: Dr. Klenger lies: Dr. Klinger

Zum Aufsatz von J. Dub, Heft II.

S. 212 Z. 2 v. u. statt Einwirkungen lies: Entwicklungen

Zum Aufsatz von F. Goppelsröder, Heft III.

S. 489 Z. 6 v. o. statt: weiteres Wandern lies: weiter wandern
S. 489 Z. 10 v. o. statt: sehr ein lies: sehr leicht ein
S. 489 Z. 11 v. o. statt: wie man die lies: wenn man die
S. 489 Z. 16 v. o. statt: Schicht erhält lies: Schicht enthält
S. 489 Z. 11 v. u. statt: Fließpapier lies: Filtrirpapier
S. 490 Z. 3 v. u. statt: rothe Fuchsin lies: rohe Fuchsin
S. 491 Z. 3 v. o. statt: rothe Fuchsin lies: rohe Fuchsin
S. 491 Z. 8 v. u. statt: rothen Fuchsin lies: rohen Fuchsin
S. 491 Z. 16 v. u. statt: keinem Chemiker lies: keinen Chemiker
S. 492 Z. 11 v. o. statt: gefärbt lies: gefärbte
S. 492 Z. 13 v. o. statt: gefärbte lies: gefärbte Schichten
S. 493 Z. 9 v. u. statt: blos um wiederum in die lies: um wiederum einen Papierstreifen in die

865
8X

1862. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXV.

I. *Ueber die Wärmeleitung gasförmiger Körper; von R. Clausius.*

Im CVIII. Bande dieser Annalen S. 153 befindet sich ein Aufsatz von Hrn. Jochmann, in welchem gegen die Hypothese, dafs in gasförmigen Körpern die Molecüle in stets wechselnden fortschreitenden Bewegungen begriffen sind, mehrere Einwände gemacht werden.

Hr. Jochmann sagt in der Einleitung, er komme einer Aufforderung von meiner Seite nach, indem er auf diese Punkte näher eingehe. Ich habe ihm allerdings auf ein gütigst an mich gerichtetes Schreiben, in welchem er mir einige Bedenken gegen jene Hypothese aussprach, geantwortet, wenn er glaube, beweisende Gegengründe zu haben, so halte ich es für das Beste, wenn er sie veröffentliche; und in der That scheint mir der Gegenstand so wichtig zu seyn, dafs eine möglichst vielseitige Discussion desselben im Interesse der Wissenschaft liegt. Ich selbst habe meine Ansichten über den Molecularzustand fester, flüssiger und gasförmiger Körper und über den Uebergang aus dem einen Zustande in den anderen nur als Hypothesen ausgesprochen, und habe aus diesem Grunde in allen meinen bisherigen Arbeiten über die mechanische Wärmetheorie die Schlüsse, welche nur auf gewissen Grundsätzen beruhen, die ich für unumstöfslich halte, von denen, welche auf jenen Ansichten beruhen, sorgfältig getrennt. In diesem Sinne werde ich auch jede wirklich sichere Entscheidung über die Richtigkeit jener Ansichten, mag sie nun

im einen oder anderen Sinne ausfallen, mit Freuden begrüfsen [1]).

1) Es sey mir gestattet, bei dieser Gelegenheit über die erste Aufstellung jener Hypothese über den Molecularzustand der Gase einige Bemerkungen zu machen, welche hier wohl eine geeignete Stelle finden werden.

Als ich nach dem Erscheinen der Abhandlung von Krönig meine Ansichten über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen, veröffentlichte, führte ich an, dafs die Idee von den molecularen Bewegungen in gasförmigen Körpern nach einer mir gemachten Mittheilung schon von Joule ausgesprochen sey, und Joule wiederum hat Herapath als ihm vorangehend erwähnt. Etwas später hat P. du Bois-Reymond darauf hingewiesen, dafs schon Dan. Bernoulli in seiner *Hydrodynamica* dieselbe Ansicht ausgesprochen und bis zu einem gewissen Grade entwickelt hat. In neuester Zeit bin ich auf ein von Prevost herausgegebenes Buch aufmerksam gemacht (*Deux Traités de Physique mécanique, publiés par Pierre Prevost, Genève et Paris* 1818), welches zwei Abhandlungen enthält, eine von G. L. Le Sage, welche Prevost nach dessen Tode herausgegeben hat, und eine von Prevost selbst, in welcher die Ansichten von Le Sage weiter entwickelt sind. In diesen Abhandlungen findet sich ebenfalls die Idee ausgesprochen und behandelt, dafs die Molecüle der Gase sich in fortschreitenden Bewegungen befinden, und wenn auch in Bezug auf die Entstehung und Erhaltung dieser Bewegungen manches darin vorkommt, was von meinen Ansichten sehr abweicht, so ist doch die Art, wie die Expansivkraft des Gases daraus erklärt wird, im Wesentlichen dieselbe.

Le Sage führt wiederum eine Reihe von Autoren an, welche schon vor ihm ähnliche Ideen gehabt haben, indem er auf S. 126 wörtlich sagt: *On trouve des vestiges de cette opinion sur la nature de l'air, et même de quelques autres fluides, dans divers auteurs qui m'ont précédé: Lucrèce, livre II, vers* 111—140. *Gassendi, dans la* 1re *section de sa Physique, au milieu du* 8e *chapitre du* 4e *livre, et au commencement du* 4e *chapitre du* 6e *livre. Boyle, dans ses Nouvelles Expériences physico-mécaniques sur la force élastique de l'air et sur ses effets, ainsi que dans son Traité sur la fluidité et la dureté. Parent, dans l'Histoire de l'Academie des Sciences de Paris, pour* 1708, *à la suite des Variations observées dans la règle Mariotte sur la dilatation de l'air. Phoromie de Herman, liv. II, chap.* 6. *Dan. Bernoulli, dans la* 10e *section de son Hydrodynamique. Enfin Dan. et Jean Bernoulli, dans une des pieces qui ont eu part au prix de l'Acad. des Sc. de Paris, en* 1746.

Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dafs ich, als ich meine Abhandlung schrieb, von diesen früher vorhandenen Erklärungsversuchen

Ich mufs aber gestehen, dafs der Aufsatz von Jochmann meinen Erwartungen nicht entsprochen hat, indem ich darin nirgends strenge Beweise, sondern nur allgemein gehaltene, oder auf Analogien gestützte Betrachtungen gefunden habe, aus denen sich meiner Ansicht nach keine sicheren Schlüsse ziehen lassen. Ich beabsichtige zunächst auf einen Punkt einzugehen, welchen Jochmann angeführt hat, und welcher auch von anderen Seiten als besonders beweisend gegen jene Hypothese geltend gemacht ist, nämlich auf die *Wärmeleitung der Gase*, indem ich mir vorbehalte, auf andere Punkte später zurückzukommen. Dabei will ich aber vorläufig gleich bemerken, dafs ich die übrigen von Jochmann erhobenen Einwände für ebenso wenig begründet halte, wie diesen einen.

In einem früheren Aufsatze habe ich zur Widerlegung des Einwandes, dafs bei einer so grofsen Beweglichkeit der Molecüle, wie ich sie annehme, zwei in Berührung gebrachte Gase sich sehr schnell mischen müfsten, gezeigt, dafs die einzelnen von den Molecülen zurückgelegten Wege nur aufserordentlich kurz seyn können. In Bezug hierauf sagt Jochmann (S. 156): »Wenn man dadurch den Einwurf, der sich auf Vermengung der Gase bezieht, als widerlegt betrachten darf, so gilt diefs keineswegs von dem anderen, dafs locale Temperaturverschiedenheiten in einer Gasmasse nicht möglich wären, sondern sehr schnell eine Ausgleichung der mittleren Geschwindigkeiten durch die ganze Gasmasse stattfinden müfste. Um die wesentliche Verschie-

des gasförmigen Zustandes nichts gewufst habe, ich würde es sonst gewifs nicht unterlassen haben, sie neben denjenigen von Krönig und Joule ebenfalls zu erwähnen. Bei der grofsen Anzahl von Autoren, die nun schon in dieser Beziehung citirt sind, und denen sich vielleicht noch andere anreihen lassen werden, die sich aber, wie ich vermuthe, obwohl ich die älteren nicht nachgelesen habe, zum Theil nur ziemlich unbestimmt geäufsert haben mögen, würde es wohl schwer seyn, denjenigen mit Sicherheit anzugeben, dem die erste Aufstellung der Hypothese zuzuschreiben ist, und es wird sich wohl nur feststellen lassen, wieviel die einzelnen Autoren dazu beigetragen haben, die unbestimmte Idee zu einer annehmbaren physikalischen Theorie zu entwickeln.

denheit beider Punkte nachzuweisen, wählen wir, da die unregelmäfsige Bewegung der Gasatome der Anschauung wenig zugänglich ist, ein einfaches Analogon. Man denke sich eine Reihe gleicher vollkommen elastischer Kugeln in gerader Linie in gleichen Abständen aufgestellt. Theilt man der ersten Kugel eine Geschwindigkeit mit, vermöge deren sie die zweite central stöfst, so wird zwar, indem die Bewegung sich durch die ganze Reihe fortpflanzt, jede Kugel ihren Ort nur um soviel verändern, als der Abstand zweier Kugeln beträgt; die Geschwindigkeit, welche der ersten mitgetheilt wurde, wird sich aber durch die ganze Reihe ungefähr eben so schnell fortpflanzen, als ob die erste, ohne auf ein Hindernifs zu stofsen, sich weiter bewegt hätte.«

Jochmann betrachtet hier also nicht die Sache, wie sie ist, sondern umgeht die Schwierigkeit, mit der diese Betrachtung allerdings verbunden ist, dadurch, dafs er einen sehr viel einfacheren Fall als Analogon zur Betrachtung auswählt. Dieser Fall ist aber von dem, den er vertreten soll, so gänzlich verschieden, dafs man von dem einen auf den anderen durchaus nichts schliefsen kann. Wenn man über diesen und andere verwandte Gegenstände wirklich sichere Schlüsse ziehen will, so darf man vor der etwas unbequemen Betrachtung der unregelmäfsigen Bewegungen nicht zurückschrecken. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, dafs man bei den Rechnungen um unnöthige Complicationen zu vermeiden, hier und da eine vereinfachende Annahme zu Hülfe ziehen kann, aber diese Annahmen dürfen jedenfalls nur von der Art seyn, dafs man klar übersieht, dafs sie auf das Resultat keinen Einfluſs haben [1]).

1) Auch Hoppe hat in zwei Aufsätzen, von denen der letzte (diese Ann. Bd. CX, S 598) eine Erwiderung auf eine von mir veröffentlichte Note ist, denselben Einwurf im Wesentlichen mit denselben Gründen gemacht. Er sagt sogar S. 603 ausdrücklich: »die Fälle, wo zwei sich treffende Molecüle ungleich sind, oder sich nicht central stofsen, bedingen offenbar keine Aenderung in der Gesammtwirkung.« Das Wort *offenbar* scheint mir hier sehr wenig am Platze zu seyn; im Gegentheile glaube ich, dafs sich die Unrichtigkeit des citirten Ausspruches im Folgenden deutlich ergeben wird. Die übrigen in der Erwiderung von

Im *Philosophical Magazine* vom vorigen Jahre [1]) befindet sich eine interessante Abhandlung von Maxwell: »*Illustrations of the Dynamical Theory of Gases,*« in welcher auch die Frage der Wärmeleitung behandelt ist. In dieser Abhandlung, welche sich durch ihre eleganten mathematischen Entwicklungen auszeichnet, ist die Bewegung kleiner Körper unter sehr allgemeinen Gesichtspunkten betrachtet, und es sind darin manche werthvolle Resultate gewonnen; indessen halte ich den Inhalt nicht in allen Punkten für richtig. Insbesondere glaube ich, dafs der Verfasser die Wärmeleitung zu unvollständig behandelt hat, und wenn auch seine Formel für die Stärke der Wärmeleitung von derjenigen, die wir finden werden, nur wenig abweicht, so kommen im Uebrigen doch bedeutende Verschiedenheiten vor, auf welche ich an den betreffenden Stellen aufmerksam machen werde, und welche die angenäherte Uebereinstimmung der Schlufsformel nur als Zufälligkeit erscheinen lassen.

Da die Wärmeleitung eine Erscheinung von allgemeiner Wichtigkeit ist, und der Vorgang auf welchem sie beruht, bis jetzt noch wenig erforscht ist, so glaube ich, dafs es gerechtfertigt erscheinen wird, wenn ich im Folgenden diesen Vorgang und den ganzen dabei stattfindenden Zustand des Gases unter Zugrundelegung der bisher von mir verfochtenen Hypothese über die Molecularbewegungen gasförmiger Körper einer näheren mathematischen Betrachtung unterwerfe, und versuche dadurch die Gesetze der Wärmeleitung in Gasen abzuleiten. Dabei glaube ich darauf aufmerksam machen zu dürfen, dafs dieselben Principien, welche bei dieser Untersuchung zur Sprache kommen werden, mit gewissen Modificationen auch in vielen andern Fällen Anwendung finden können, wo es sich darum handelt, die inneren Vorgänge in einer Gasmasse zu bestimmen, und dafs

Hoppe vorkommenden Bemerkungen überlasse ich der Beurtheilung der Leser, indem ich das wissenschaftliche Publikum nicht mit einem blofsen Wortstreite belästigen mag.

1) *Vol. XIX, p.* 19 und *Vol. XX, p.* 21.

insofern die nachfolgende Auseinandersetzung eine über die zunächst gestellte Aufgabe hinausgehende allgemeinere Bedeutung beanspruchen darf.

1. Feststellung des zu betrachtenden Falles.

§. 1. Wir denken uns eine Gasmenge zwischen zwei unendlich grofsen einander parallelen ebenen Wänden, von denen jede auf einer constanten Temperatur erhalten wird. Wenn die Temperatur der einen Wand höher ist, als die der anderen, so wird vermittelst des Gases eine Wärmeleitung von der einen Wand zur anderen stattfinden, indem fortwährend Wärme von der wärmeren Wand in das Gas übergeht, dann innerhalb desselben von Schicht zu Schicht fortgepflanzt, und endlich vom Gase wieder an die kältere Wand abgegeben wird. Da wir hier nur diejenige Wärmebewegung betrachten wollen, welche durch Leitung stattfindet, und nicht die, welche durch Strömungen veranlafst werden kann, die im Gase dadurch entstehen, dafs die wärmeren Theile des Gases specifisch leichter sind, als die kälteren, und daher jene nach oben und diese nach unten zu strömen suchen, so wollen wir von der Wirkung der Schwere ganz absehen, was angenähert dem Falle entspricht, wo die beiden begränzenden Wände horizontal sind, und die wärmere oben ist, weil in diesem Falle ebenfalls keine Strömungen entstehen.

Wenn die beiden Wände längere Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden, so tritt zuletzt in dem Gase ein stationärer Zustand ein, bei dem die Temperatur an jeder Stelle unveränderlich, aber an verschiedenen Stellen verschieden ist, und zwar in der Weise, dafs in jeder den begränzenden Wänden parallelen Ebene die Temperatur überall gleich ist, dagegen in der Richtung von der wärmeren Wand zur kälteren die Temperatur nach einem bestimmten Gesetze stetig abnimmt. Zugleich findet dann durch das Gas hindurch ein Wärmestrom von bestimmter unveränderlicher Stärke statt.

Diesen stationären Zustand des Gases wollen wir nun betrachten und den dabei stattfindenden Wärmestrom, welcher durch die Wärmeleitung des Gases verursacht wird, zu bestimmen suchen.

§. 2. Wir denken uns zwischen den beiden Wänden eine auf ihnen senkrecht stehende Gerade gezogen, und nehmen diese als Abscissenaxe, dann ist die Temperatur innerhalb des Gases eine Function der Abscisse x, und wenn wir, um gleich eine bestimmte Anschauung zu gewinnen, voraussetzen, dafs die erste Wand, wo die Abscisse ihren kleinsten Werth hat, die wärmere sey, so nimmt die Temperatur innerhalb des Gases mit wachsendem x ab. Die Dichtigkeit des Gases verhält sich umgekehrt, indem für den Gleichgewichtszustand die Dichtigkeit um so gröfser seyn mufs, je niedriger die Temperatur ist; sie ist also eine Function von x, welche mit wachsendem x zunimmt.

Wir setzen nun voraus, dafs die Gasmolecüle nach allen Richtungen unregelmäfsig durcheinander fliegen, und dabei bald hier bald dort zusammenstofsen und von einander abprallen; und dafs ferner die Bewegungsgeschwindigkeit um so gröfser ist, je höher die Temperatur ist. Denken wir uns nun durch den mit Gas gefüllten Raum eine den begränzenden Wänden parallele Ebene gelegt, so gehen durch diese während der Zeiteinheit eine grofse Anzahl von Molecülen von der negativen zur positiven Seite, und umgekehrt. Die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, haben im Allgemeinen eine gröfsere Geschwindigkeit, als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, weil an der negativen Seite der Ebene unserer Annahme nach die Temperatur höher, und somit die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle gröfser ist, als an der positiven. Die gesammte lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit im positiven Sinne durch die Ebene geht, ist demnach gröfser, als die, welche im negativen Sinne hindurchgeht, und wir behalten daher, wenn wir gleiche Mengen, welche im entgegengesetzten Sinne hindurchgehen, sich gegenseitig aufheben lassen, noch einen gewissen Ueber-

schufs an lebendiger Kraft, der im positiven Sinne hindurchgeht. Diese durch die Ebene gehende lebendige Kraft bildet, indem wir lebendige Kraft und Wärme als gleichbedeutend ansehen, den im vorigen §. erwähnten Wärmestrom, welchen wir Wärmeleitung nennen, und im Folgenden zu betrachten haben [1]).

II. Verhalten der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle.

§. 3. Wir wollen damit beginnen, die Art der Bewegungen der einzelnen Molecüle etwas näher zu betrachten. Wir denken uns zwei auf der x-Axe senkrechte einander unendlich nahe parallele Ebenen gelegt, welche eine unendlich dünne Schicht einschliefsen. Da diese Schicht fortwährend in allen Richtungen von Molecülen durchflogen wird, so mufs es sich zuweilen treffen, dafs zwei Molecüle innerhalb der Schicht zusammenstofsen, und dann wieder auseinanderprallen. Diese Molecüle, welche, nachdem sie durch den Zusammenstofs ihre früheren Bewegungen verloren haben, mit veränderten Bewegungen wieder aus der Schicht heraustreten, wollen wir kurz *die von der Schicht ausgesandten Molecüle* nennen, und deren Bewegungen wollen wir jetzt ins Auge fassen.

Diese Bewegungen sind unter einander sehr verschieden, und zwar müssen wir unter den vorkommenden Verschie-

1) Es wird dem Obigen nach bei der Leitung nur diejenige Wärme betrachtet, welche den Molecülen selbst innewohnt, und von einem Molecüle zum anderen nur durch Zusammenstofs übertragen wird. Aufserdem theilen sich die Molecüle noch dadurch Wärme mit, dafs jedes Molecül Wärme ausstrahlt, welche sich durch den Aether fortpflanzt, und auf ihrem Wege von den anderen Molecülen nach und nach theilweise absorbirt wird. Diese Mittheilung kann man aber bei Stoffen von so geringer Ausstrahlung und Absorption, wie die Gase sind, wohl kaum mit zur Leitung rechnen, da sie bei den langen Wegen, welche die Wärmestrahlen durchlaufen können, ohne absorbirt zu werden, einen wesentlich anderen Charakter hat. Jedenfalls wird es erlaubt seyn, die eine Art von Wärmebewegung für sich allein zu betrachten, und wir wollen daher im Folgenden das Wort *Wärmeleitung* stets in diesem Sinne gebrauchen.

denheiten zwei Arten unterscheiden, welche durch zwei von einander unabhängige Ursachen veranlafst werden, und daher auch getrennt betrachtet werden können. Die eine Art besteht aus jenen unregelmäfsigen Verschiedenheiten, welche bei den Molecularbewegungen, die wir Wärme nennen, immer herrschen, und daher auch dann stattfinden würden, wenn das Gas überall gleiche Temperatur und Dichtigkeit hätte. Sie haben ihren Grund in mancherlei zufälligen Ungleichheiten, welche bei den einzelnen Zusammenstöfsen vorkommen, und wir wollen sie die *zufälligen* Verschiedenheiten nennen. Die andere Art von Verschiedenheiten ist dadurch bedingt, dafs die Temperatur und Dichtigkeit des Gases nicht überall gleich ist. Diese Verschiedenheiten hängen in bestimmter Weise von den Gesetzen ab, denen die in dem Gase stattfindenden Temperatur- und Dichtigkeitsunterschiede unterworfen sind, und wir wollen sie daher die *gesetzmäfsigen* Verschiedenheiten nennen.

Die letzteren sind es, welche bei der Wärmeleitung vorzugsweise in Betracht kommen, und auf sie wollen wir daher zunächst unsere Aufmerksamkeit richten.

Die Ursache ihrer Entstehung beruht im vorliegenden Falle darauf, dafs von zwei Molecülen, welche in der Schicht zusammentreffen, wenn sie von verschiedenen Seiten in die Schicht eingetreten sind, im Allgemeinen das von der wärmeren Seite kommende Molecül eine gröfsere Geschwindigkeit hat, als das von der kälteren Seite kommende. Die Gröfse dieses Unterschiedes hängt davon ab, wie weit die Stellen wo die betreffenden Molecüle ihre Bewegungen begonnen haben, von der betrachteten Schicht entfernt sind, und da die Wege, welche die Molecüle zwischen je zwei Zusammenstöfsen zurücklegen, im Allgemeinen nur sehr klein sind, so kann auch dieser Unterschied nur klein seyn, in der Weise, dafs wir den Mittelwerth dieses Unterschiedes als eine Gröfse von derselben Ordnung, wie die mittlere Weglänge der Molecüle betrachten können. Wir müssen nun festzustellen suchen, welchen Einflufs dieser *vor* den Stöfsen stattfindende Unterschied auf die Bewegungen nach den Stöfsen ausübt.

§. 4. Das Verhalten zweier Molecüle beim Zusammenstofse ist nicht in allen Beziehungen dasselbe, wie das zweier elastischer Kugeln, indessen kann man doch in vielen Beziehungen einen nützlichen Einblick in das Verhalten der Molecüle gewinnen, wenn man von der Betrachtung elastischer Kugeln ausgeht. Die gegenseitige Einwirkung zweier elastischer Kugeln beim Zusammenstofse ist in recht übersichtlicher Weise in der oben erwähnten Abhandlung von Maxwell zusammengestellt. Ich will hier nur einige Sätze, welche auch sonst als hinlänglich bekannt zu betrachten sind, anführen.

Wenn zwei gleiche elastische Kugeln mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung fliegen, und zwar so dafs ihre Mittelpunkte sich in derselben Geraden bewegen, und die Kugeln daher central zusammenstofsen, so prallen sie in der Weise von einander ab, dafs jede Kugel mit gleicher Geschwindigkeit nach der Richtung zurückfliegt, aus der sie gekommen ist. Bewegen sich die Kugeln aber vor dem Stofse zwar in entgegengesetzter Richtung, aber so, dafs die Wege ihrer Mittelpunkte nicht in derselben Geraden sondern in zwei parallelen Geraden liegen, und dafs folglich die Kugeln excentrisch zusammen stofsen, so prallen sie zwar wieder mit gleichen Geschwindigkeiten auseinander, und die Centra bewegen sich wieder nach entgegengesetzten Seiten in zwei parallelen Geraden, aber die Richtung dieser Geraden ist nicht dieselbe, wie die Richtung derjenigen Geraden, in welchen sich die Centra vor dem Stofse bewegten. Die neue Richtung hängt von der Lage ab, welche der Punkt des Zusammentreffens in den beiden Oberflächen hat, und da die Kugeln in unendlich vielen verschiedenen Punkten ihrer Oberflächen zusammentreffen können, so findet auch in den Richtungen des Auseinanderprallens eine unendliche Mannichfaltigkeit statt, und es läfst sich leicht beweisen, dafs *jede mögliche Richtung im Raume für die Bewegungen der Kugeln nach dem Stofse gleich wahrscheinlich ist.*

Sey nun allgemein angenommen, die beiden gleichen

Kugeln bewegen sich vor dem Stofse *mit beliebigen Geschwindigkeiten nach beliebigen Richtungen.* Dann zerlegen wir uns die Bewegung jeder Kugel in zwei Componenten. Als erste Componente nehmen wir die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes beider Kugeln, dann ist die zweite Componente die relative Bewegung der betreffenden Kugel gegen den gemeinsamen Schwerpunkt. Die erstere Bewegung ist für beide Kugeln gleich grofs und gleich gerichtet, die letztere für beide Kugeln gleich grofs und entgegengesetzt. Die erstere wird durch den Stofs nicht geändert; die letztere dagegen wird gerade in derselben Weise geändert, als ob sie allein vorhanden wäre, und die gemeinsame Bewegung gar nicht stattfände. In Bezug auf sie gilt dasselbe, was vorher von dem Falle gesagt wurde, wo zwei Kugeln sich in parallelen Geraden gegen einander bewegen und durch den Stofs je nach dem Punkte des Zusammentreffens verschiedene Richtungen annehmen können. Hieraus sieht man, in wie weit bei unregelmäfsig zusammenstofsenden Kugeln die Bewegungen nach den Stöfsen von denen vor den Stöfsen abhängen, und in wie weit sie von ihnen unabhängig sind. *Die Bewegung jeder Kugel besteht aus zwei Componenten, von denen die erste nach Gröfse und Richtung durch die Bewegungen vor dem Stofse vollständig bestimmt ist, und die zweite ebenfalls eine bestimmte Gröfse hat, aber unendlich viele verschiedene Richtungen haben kann, und zwar so, dafs jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist*[1]).

§. 5. Indem wir dieses Resultat auf die unter den Molecülen stattfindenden Zusammenstöfse anwenden, können wir annehmen, dafs auch hier von den Bewegungen, welche

1) Aus diesem Resultate sieht man recht deutlich, wie sehr man von der Wirklichkeit abweicht, wenn man, wie es Jochmann und Hoppe gethan haben, bei einer angenäherten Betrachtung nur den centralen Stofs berücksichtigt, indem man dadurch statt der unendlich vielen verschiedenen Richtungen, welche nach dem Stofse stattfinden können, nur eine bestimmte Richtung erhält, welche für die Fortpflanzung der lebendigen Kraft gerade besonders günstig ist.

zwei zusammenstofsende Molecüle vor dem Stofse haben, nur der den beiden Molecülen gemeinsame Theil, nämlich die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes, nach Gröfse und Richtung ungeändert bleibt, während die zweite Componente der Bewegungen ihre Richtung in so verschiedenen Weisen ändern kann, dafs für sie jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist.

Betrachten wir nun die ganze Menge der Molecüle, welche während einer Zeiteinheit in der in §. 3 besprochenen unendlich dünnen Schicht zusammenstofsen, so ist von den Bewegungen, welche dieselben *vor* den Stöfsen haben, schon in §. 3 die Rede gewesen. Es sind nämlich unter diesen Bewegungen alle möglichen Richtungen vertreten, aber die Molecüle, welche von der wärmeren Seite herkommen, haben im Allgemeinen etwas gröfsere Geschwindigkeiten, als die von der kälteren Seite kommenden. Da nach unserer Annahme die Temperatur mit wachsendem x abnimmt, so ist die wärmere Seite die negative d. h. die, wo x kleinere Werthe hat, als in der Schicht, und es haben also die Molecüle, welche von der negativen zur positiven Seite gehen, im Allgemeinen gröfsere Geschwindigkeiten, als die, welche von der positiven zur negativen Seite gehen, so dafs, wenn man die Bewegungen aller zusammenstofsenden Molecüle zusammensetzen würde, man eine gewisse kleine Bewegungsgröfse nach der positiven x-Richtung erhalten würde.

Diese gemeinsame Bewegungsgröfse bleibt nun durch die Stöfse ungeändert; im Uebrigen findet aber eine vollständige Aenderung der Bewegungsrichtungen statt, in dem Sinne, dafs die Molecüle ohne Unterschied nach allen Richtungen gesandt werden. Wenn daher auch vor den Stöfsen eine ungleiche Betheiligung der verschiedenen Richtungen an der Bewegung stattfand, indem für gewisse Richtungen die Anzahl der dahin gehenden Molecüle oder ihre Geschwindigkeiten andere waren, als für andere Richtungen, so mufs man annehmen, dafs dieses durch die Stöfse soweit ausgeglichen wird, dafs aufser der Gesammtbewegung

nach der positiven x-Richtung kein Unterschied der Richtungen übrig bleibt, sondern alle Richtungen in gleicher Weise unter den neuen Bewegungen vertreten sind.

Hiernach ist es, wenn man nicht die Geschwindigkeiten der *einzelnen* Molecüle betrachten will, sondern sich damit begnügt, für jede Richtung die *mittlere* Geschwindigkeit zu kennen, leicht den Bewegungszustand der von der Schicht ausgesandten Molecüle auf bestimmte Weise darzustellen. Man denke sich nämlich zuerst, dafs die Molecüle sich nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegen, so dafs nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gehen, und alle gleiche Geschwindigkeit haben, und dann denke man sich zu allen diesen Bewegungen noch eine kleine, für alle Molecüle gleiche Componente nach der positiven x-Richtung hinzugefügt. Dadurch werden die Richtungen und Geschwindigkeiten der Bewegungen etwas geändert, und das so veränderte Bewegungssystem stellt die Bewegungen der von der Schicht ausgesandten Molecüle dar [1]).

§. 6. Dieses Bewegungssystem können wir in folgender Weise mathematisch bestimmen.

Die Geschwindigkeit, welche sämmtliche Molecüle vor der Veränderung haben, heifse A. Die hinzuzufügende Geschwindigkeitscomponente nach der positiven x-Richtung kann nach dem oben gesagten nur eine sehr kleine Gröfse seyn, von der Ordnung der mittleren Weglänge der Molecüle. Da diese letztere von der Dichtigkeit des Gases abhängt, so ist sie nicht an allen Punkten der von uns betrachteten Gasmasse gleich grofs, und es ist daher für das Folgende zweckmäfsig, statt dieser veränderlichen Gröfse eine solche einzuführen, die für jedes Gas einen bestimmten Werth hat. Dazu nehmen wir für jedes Gas einen gewissen

1) Maxwell hat in seiner oben erwähnten Abhandlung (*Phil. Mag. Vol. XX*) bei der Bestimmung der Wärmeleitung den Umstand, dafs die von einer Schicht ausgesandten Molecüle einen Ueberschufs an positiver Bewegungsgröfse haben, nicht berücksichtigt, sondern hat in seinen Rechnungen stillschweigend vorausgesetzt, dafs die Molecüle nach allen Richtungen in gleicher Weise ausgesandt werden.

Zustand als *Normalzustand* an, z. B. den, wenn das Gas unter dem Drucke von einer Atmosphäre steht, und durchweg die Temperatur des Gefrierpunktes hat. Die für diesen Zustand geltende mittlere Weglänge wollen wir die *normale mittlere Weglänge* nennen und mit ε bezeichnen. Dann können wir die vorher erwähnte Geschwindigkeitscomponente als eine Gröfse von der Ordnung ε ansehen und wollen sie demgemäfs mit $p\varepsilon$ bezeichnen.

Wir betrachten nun irgend ein Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der x-Axe den Winkel α bilde. Da von dem Winkel, welchen die Bewegungsrichtung eines Molecüls mit der x-Axe bildet, im Folgenden gewöhnlich nur der Cosinus vorkommt, so wollen wir diesen der Kürze wegen einfach den *Cosinus des Molecüls* nennen und durch einen einzelnen Buchstaben bezeichnen, welcher im vorliegenden Falle λ sey. Wenn nun dem Molecül noch die Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ nach der positiven x Richtung mitgetheilt wird, so wird dadurch seine Geschwindigkeit und sein Cosinus geändert, und wir wollen die veränderten Werthe, welche an die Stellen von A und λ treten, mit U und μ bezeichnen. Dann haben wir zur Bestimmung dieser beiden Gröfsen die Gleichungen:

$$(1)\quad U\mu = A\lambda + p\varepsilon$$

$$(2)\quad U^2 = A^2 + 2\lambda A p\varepsilon + p^2\varepsilon^2.$$

Setzt man nun in die zweite Gleichung für λA den aus der ersten Gleichung hervorgehenden Werth $U\mu - p\varepsilon$, so kommt:

$$U^2 = A^2 + 2\mu U p\varepsilon - p^2\varepsilon^2.$$

Löst man diese Gleichung nach U auf, so erhält man zwei Werthe, einen positiven und einen negativen, von denen man selbstverständlich den positiven nehmen mufs, welcher lautet:

$$(3)\quad U = p\mu\varepsilon + \sqrt{A^2 - p^2(1-\mu^2)\varepsilon^2}.$$

Bezeichnet man den speciellen Werth von U, welcher für $\mu = 0$ gilt, mit u, also:

$$(4)\quad u = \sqrt{A^2 - p^2\varepsilon^2},$$

so geht die vorige Gleichung über in:

$$(5)\quad U = p\mu\varepsilon + \sqrt{u^2 + p^2\mu^2\varepsilon^2},$$

und wenn man diesen Ausdruck nach $\mu\varepsilon$ entwickelt, so erhält man folgende Gleichung, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit U von dem Cosinus μ auf bequeme Weise darstellt:

$$(I)\quad U = u + p\mu\varepsilon + \tfrac{1}{2}\frac{p^2}{u}\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Die hierin vorkommenden Gröfsen u und p können in verschiedenen Schichten verschiedene Werthe haben, und sind somit als Functionen von x anzusehen.

Was nun die Vertheilung der Molecüle unter die verschiedenen Bewegungsrichtungen anbetrifft, so sieht man leicht, dafs, wenn das ursprüngliche Bewegungssystem der Art war, dafs nach allen Richtungen gleich viele Mocüle gingen, dieses in dem veränderten Bewegungssysteme nicht mehr der Fall seyn kann, sondern, dafs nach den Richtungen, für welche μ positiv ist, mehr Molecüle gehen müssen, als nach denjenigen, für welche μ negativ ist.

Um diese Veränderung ausdrücken zu können, gehen wir von der Betrachtung des ursprünglichen Bewegungssystemes aus, und bestimmen die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x-Axe Winkel bilden, die zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Werthen α und $\alpha + d\alpha$ liegen. Dazu denken wir uns eine Kugelfläche mit dem Radius 1 beschrieben, nehmen den Punkt, wo dieselbe von einer vom Mittelpunkte aus nach der positiven x-Richtung gezogenen Geraden geschnitten wird, als Pol, und schlagen um diesen auf der Kugelfläche mit den Bogenradien α und $\alpha + d\alpha$ zwei Kreise, welche eine unendlich schmale Zone zwischen sich einschliefsen. Dann wird die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der x-Axe Winkel zwischen α und $\alpha + d\alpha$ bilden, als Bruchtheil der ganzen Anzahl, welche nach allen möglichen Richtungen gehen, durch dieselbe Zahl dargestellt, welche den Flächeninhalt der eben beschriebenen Kugelzone als Bruchtheil der ganzen Kugelfläche darstellt, also durch:

$$\frac{2\pi \sin\alpha d\alpha}{4\pi} \text{ oder } \tfrac{1}{2}\sin\alpha d\alpha.$$

Da nun $\sin\alpha d\alpha = -d\cos\alpha = -d\lambda$ ist, so kann man auch sagen: die Anzahl der Molecüle, deren Cosinus zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen, wird als Bruchtheil der ganzen Anzahl durch

$$\tfrac{1}{2} d\lambda$$

dargestellt.

Um in dem veränderten Bewegungssysteme in entsprechender Weise die Anzahl der Molecüle auszudrücken, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, müssen wir den vorigen Ausdruck durch Hinzufügung eines Factors modificiren, welcher von μ abhängig ist. Nennen wir diesen Factor H, so lautet der neue Ausdruck:

$$\tfrac{1}{2} H d\mu.$$

Die Bestimmung des Factors H kann auf folgende Weise geschehen. Da der Cosinus λ durch Hinzufügung der Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ in μ, und entsprechend der Cosinus $\lambda + d\lambda$ in $\mu + d\mu$ verändert wird, so gilt für die Molecüle, deren Cosinus nach der Veränderung zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, dieselbe Zahl, wie für die, deren Cosinus vor der Veränderung zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ lagen, und wir können daher setzen:

$$\tfrac{1}{2} H d\mu = \tfrac{1}{2} d\lambda,$$

woraus folgt:

$$(6) \quad H = \frac{d\lambda}{d\mu}.$$

Nun ist nach Gleichung (1):

$$\lambda = \frac{U\mu}{A} - \frac{p\varepsilon}{A}$$

und wir erhalten also, da A, p und ε von μ unabhängig sind:

$$(7) \quad H = \frac{1}{A} \cdot \frac{d(U\mu)}{d\mu}.$$

Setzen wir hierin für U die in (I) gegebene Reihe und bezeichnen den Bruch $\frac{n}{A}$ mit h, so erhalten wir:

$$(II)\quad H = h\left(1 + 2\frac{p}{u}\mu\varepsilon + \tfrac{3}{2}\frac{p^2}{u^2}\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}\right)$$

Der Factor h ist von 1 nur um eine Gröfse verschieden, die in Bezug auf ε von zweiter Ordnung ist. Setzt man nämlich gemäfs der Gleichung (4) für A den Werth $\sqrt{u^2 + p^2\varepsilon^2}$, so kommt:

$$(8)\quad h = \frac{u}{\sqrt{u^2 + p^2\varepsilon^2}} = 1 - \tfrac{1}{2}\frac{p^2}{u^2}\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Durch die Gleichungen (I) und (II) ist das Bewegungssystem, welches aus dem ganz regelmäfsigen, in welchem nach allen Richtungen gleich viele Molecüle gehen, und alle Geschwindigkeiten gleich sind, durch Hinzufügung der gemeinsamen Geschwindigkeitscomponente $p\varepsilon$ entsteht, vollständig bestimmt.

§. 7. Das so bestimmte Bewegungssystem entspricht den Bewegungen der von einer Schicht ausgesandten Molecüle, sofern man nur die *gesetzmäfsigen* Verschiedenheiten berücksichtigt. Um die wirklich stattfindenden Bewegungen zu erhalten, müfste man auch die in §. 3 erwähnten *zufälligen* Verschiedenheiten noch in Betracht ziehen.

Dieses ist natürlich in der Weise, dafs dadurch die Bewegung jedes einzelnen Molecüls bestimmt würde, nicht möglich, aber für eine *grofse Menge* von Molecülen kann man nach den Regeln der Wahrscheinlichkeit gewisse Sätze aufstellen. Maxwell hat auf diese Weise eine Formel abgeleitet, welche die Art, wie die verschiedenen vorkommenden Geschwindigkeiten unter die Molecüle vertheilt sind, darstellen soll. Für unseren gegenwärtigen Zweck ist es aber nicht nothwendig, hierauf einzugehen, sondern es genügt, wenn zugegeben wird, dafs die zufälligen Verschiedenheiten nach allen Richtungen in gleicher Weise stattfinden, und dafs daher bei einer Gasmasse, deren Temperatur und Dichtigkeit durchweg gleich ist, nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gehen, und die mittlere Geschwindigkeit nach allen Richtungen dieselbe ist.

In diesem Falle ist nämlich leicht zu übersehen, dafs die zufälligen Verschiedenheiten nichts dazu beitragen kön-

nen, dafs durch eine gegebene Ebene mehr lebendige Kraft in einer Richtung, als in der entgegengesetzten, geht, da sie, welches auch ihre Wirkungen im Einzelnen seyen, jedenfalls nach beiden Seiten in gleicher Weise wirken. Wir können daher bei der Ableitung der allgemeinen Formeln von den zufälligen Verschiedenheiten ganz absehen. Nur bei der numerischen Berechnung kommen sie in Betracht, denn für diese mufs man, wenn die Geschwindigkeiten und die von ihnen abhängigen Gröfsen, welche in der Formel durch bestimmte Buchstaben dargestellt sind, in der Wirklichkeit verschiedene Werthe haben, diejenigen Mittelwerthe berechnen, welche die verschiedenen wirklich vorkommenden Werthe in richtiger Weise vertreten, und zur Berechnung dieser Mittelwerthe mufs die Art, wie die einzelnen Werthe vertheilt sind, bekannt seyn.

Indem wir uns vorbehalten, auf den letzten Punkt am Schlusse noch einmal zurückzukommen, wollen wir uns für jetzt die Aufgabe stellen, unter der Voraussetzung, dafs die durch die Gleichungen (I) und (II) bestimmten Gröfsen U und H die wirklichen Bewegungen der von einer Schicht ausgesandten Molecüle darstellen, den Zustand des Gases, und insbesondere die durch eine Ebene gehende lebendige Kraft zu bestimmen.

III. Verhalten der in einer unendlich dünnen Schicht gleichzeitig befindlichen Molecüle.

§. 8. Wir denken uns zwei auf der x-Axe senkrechte Ebenen mit den Abscissen x und $x+dx$, wodurch wir wieder, wie in den vorigen §§., eine unendlich dünne Schicht erhalten; wollen aber jetzt nicht die von dieser Schicht *ausgesandten*, sondern die *gleichzeitig in dieser Schicht befindlichen* Molecüle betrachten.

Wenn das Gas überall gleiche Temperatur und Dichtigkeit hätte, so würden die Bewegungen der Molecüle von der Art seyn, dafs nach allen Richtungen gleich viel Molecüle gingen und die Geschwindigkeiten gleich wären. In unserem gegenwärtigen Falle aber, wo die Temperatur und

Dichtigkeit Functionen von x sind, findet diese Gleichförmigkeit nicht statt.

Um die *Geschwindigkeiten* der Molecüle zu bestimmen, wählen wir irgend eine Richtung, welche mit der x-Axe einen Winkel bildet, dessen Cosinus μ ist, und betrachten die Molecüle, welche sich in dieser Richtung bewegen. Ehe ein solches Molecül in unsere unendlich dünne Schicht mit der Abscisse x eintritt, hat es im Allgemeinen seit seinem letzten Zusammenstofse schon einen gewissen Weg durchlaufen. Nennen wir diesen Weg s, so ist die Abscisse des Punktes, wo der letzte Zusammenstofs stattfand, $x - \mu s$, und dadurch ist die Geschwindigkeit des Molecüls bestimmt, indem nach der obigen Annahme die Geschwindigkeit, mit welcher ein Molecül nach einem Zusammenstofse ausgesandt wird, nur von der Abscisse des Stofspunktes und von der Bewegungsrichtung abhängt. Wir haben die Geschwindigkeit oben als Function von x und μ mit U bezeichnet, und demgemäfs können wir für diesen Fall, wo das Molecül von einem Punkte mit der Abscisse $x - \mu s$ ausgesandt ist, wenn wir seine Geschwindigkeit mit V bezeichnen, schreiben:

$$(9) \quad V = U - \frac{dU}{dx}\mu s + \tfrac{1}{2}\frac{d^2U}{dx^2}\mu^2 s^2 - \text{etc.}$$

Die Weglänge s ist nicht für alle in unserer Schicht befindlichen Molecüle von bestimmter Bewegungsrichtung gleich, und somit sind auch ihre Geschwindigkeiten etwas verschieden. Um die mittlere Geschwindigkeit zu erhalten, mufs man die Mittelwerthe von s und s^2 anwenden. Es möge im Folgenden das arithmetische Mittel einer Gröfse, welche in den einzelnen vorkommenden Fällen verschiedene Werthe hat, immer dadurch angedeutet werden, dafs über das Zeichen, welches die einzelnen Werthe der Gröfse darstellt, ein wagerechter Strich gemacht werde, so dafs also $\overline{V}$ den Mittelwerth von V und $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ die Mittelwerthe von s und s^2 darstellen. Dann kann man schreiben:

$$(10). \quad \overline{V} = U - \frac{dU}{dx}\mu\overline{s} + \tfrac{1}{2}\frac{d^2U}{dx^2}\mu^2\overline{s^2} - \text{etc.}$$

In diesem Ausdrucke ist zu beachten, dafs die Gröfse $\overline{s^2}$ nicht gleichbedeutend ist mit $(\bar{s})^2$, sondern besonders bestimmt werden mufs. Daraus folgt, dafs auch die Mittelwerthe der Potenzen v^2, v^3 etc. nicht ganz gleich den entsprechenden Potenzen des Mittelwerthes $\overline{V}$ sind. Man mufs nämlich, um jene Mittelwerthe zu erhalten, von der Gleichung (9) ausgehend, diese quadriren, cubiren etc., und erst dann für s, s^2 etc. die Mittelwerthe setzen. Dadurch bekommt man:

$$(11)\quad \begin{cases} \overline{V^2} = U^2 - 2U\dfrac{dU}{dx}\mu\bar{s} \\ \qquad\qquad + \left[U\dfrac{d^2U}{dx^2} + \left(\dfrac{dU}{dx}\right)^2\right]\mu^2\overline{s^2} - \text{etc.} \\ \overline{V^3} = U^3 - 3U^2\dfrac{dU}{dx}\mu\bar{s} \\ \qquad\qquad + \left[\tfrac{3}{2}U^2\dfrac{d^2U}{dx^2} + 3U\left(\dfrac{dU}{dx}\right)^2\right]\mu^2\overline{s^2} - \text{etc.} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Die Abweichungen der Gröfsen $\overline{V^2}$, $\overline{V^3}$ etc. von den Gröfsen $(\overline{V})^2$, $(\overline{V})^3$ etc., welche letzteren man erhält, wenn man die Gleichung (10) quadrirt, cubirt etc., treten, wie man sieht, erst in den Gliedern ein, welche in Bezug auf die Weglängen s von zweiter Ordnung sind, und da diese Weglängen durchschnittlich sehr kleine Gröfsen sind, so sind auch die Abweichungen nur sehr klein.

§. 9. Es kommt nun darauf an, die Gröfse $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ näher zu bestimmen.

Dazu wollen wir zuerst untersuchen, wie sich diese Gröfsen verhalten, wenn die Temperatur und Dichtigkeit der gegebenen Gasmasse durchweg gleich ist, und wollen dann weiter die Modificationen hinzufügen, welche durch die Verschiedenheit der Temperatur und Dichtigkeit veranlafst werden.

Wir betrachten also in einem Gase von durchweg gleicher Temperatur und Dichtigkeit alle zu einer gewissen Zeit in einer Schicht enthaltenen Molecüle, und fragen: wie lang sind die Wege, welche die einzelnen Molecüle von ihren letzten Zusammenstöfsen bis zu diesem Zeitpunkte zurück-

gelegt haben. Die Wahrscheinlichkeit, dafs ein Molecül von seinem letzten Zusammenstofse bis zu dem gewählten Zeitpunkte eine zwischen s und $s + ds$ liegende Weglänge zurückgelegt hat, ist ebenso grofs, wie die Wahrscheinlichkeit, dafs es von jenem Zeitpunkte bis zum nächsten Zusammenstofse einen Weg von derselben Länge zurücklegen wird, und die letztere Wahrscheinlichkeit läfst sich leicht ausdrücken.

Denken wir uns eine grofse Anzahl von Molecülen, welche, von einem gewissen Zeitpunkte an, sich mit gleicher Geschwindigkeit durch die Gasmasse bewegen, so werden diese bei ihrer Bewegung, das eine früher, das andere später, gegen andere Molecüle stofsen, und wenn z die Anzahl derjenigen Molecüle bedeutet, welche einen Weg s zurücklegen, ohne ein anderes Molecül zu treffen, so mufs z mit wachsendem s nach einem bestimmten Gesetze abnehmen. Nennen wir die Wahrscheinlichkeit, dafs ein Molecül auf dem unendlich kleinen Wegstücke ds ein anderes trifft, αds, so müssen von der Anzahl z, welche den Weg s ungehindert zurückgelegt haben, auf dem nächsten Wegelemente ds die Anzahl $z\alpha ds$ aufgefangen werden, und die Abnahme von z wird daher durch folgende Gleichung dargestellt:

$$dz = -z\alpha ds,$$

woraus folgt, wenn wir den Anfangswerth, welchen z für $s = 0$ hat, mit Z bezeichnen:

$$z = Ze^{-\alpha s}.$$

Setzt man diesen Werth von z in das Product $z\alpha ds$ ein, so erhält man für die Anzahl der Molecüle, deren Wege zwischen s und $s + ds$ liegen, den Ausdruck:

$$Ze^{-\alpha s}\alpha ds.$$

Um nun die mittlere Länge aller Wege zu erhalten, brauchen wir den letzten Ausdruck nur mit dem Wege s zu multipliciren, dann von $s = 0$ bis $s = \infty$ zu integriren, und das Integral durch die ganze Zahl Z zu dividiren. Das giebt:

$$(12)\quad \overline{s} = \int_0^\infty s e^{-\alpha s} \alpha\, ds = \frac{1}{\alpha}.$$

Dieser Werth, welcher seiner Entwicklung nach zunächst als Mittelwerth der Wege gilt, welche die Molecüle von dem betrachteten Zeitpunkte bis zu ihren nächsten Zusammenstöfsen zurücklegen, kann ohne Weiteres auch auf die Wege angewandt werden, welche die Molecüle seit ihren letzten Zusammenstöfsen bis zu dem betrachteten Zeitpunkte zurückgelegt haben, da die Wege vor einem bestimmten Zeitpunkte durchschnittlich eben so grofs seyn müssen, als diejenigen nach dem Zeitpunkte.

Denselben Werth $\frac{1}{\alpha}$ erhält man auch, wenn man den Mittelwerth aller während einer gewissen Zeit, zwischen je zwei Zusammenstöfsen, zurückgelegten Wege sucht. Wenn man nämlich, anstatt die Bewegungen sämmtlicher Molecüle von einem gewissen Zeitpunkte an zu betrachten, und sie bis zu den nächsten Zusammenstöfsen zu verfolgen, die Betrachtung so anstellt, dafs man von einer grofsen Anzahl von Zusammenstöfsen ausgeht, und dann die Bewegungen der Molecüle bis zu den nächsten Zusammenstöfsen verfolgt, so bleiben alle vorhergehenden Schlüsse auch für diesen Fall in unveränderter Weise gültig, und der in (12) gegebene Werth $\frac{1}{\alpha}$ mufs daher auch der Mittelwerth dieser Wege seyn [1]).

1) Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffällig erscheinen, dafs man für die Wege von den letzten Zusammenstöfsen bis zu einem gewissen Zeitpunkte, oder von diesem Zeitpunkte bis zu den nächsten Zusammenstöfsen, denselben Mittelwerth erhält, wie für die während einer gewissen Zeit in dem Gase zurückgelegten ganzen Wege von einem Zusammenstofse bis zum nächsten. Dabei mufs man aber bedenken, dafs der Mittelwerth aus allen Wegen, welche während einer gewissen Zeit in dem Gase zwischen je zwei Zusammenstöfsen zurückgelegt werden, nicht gleichbedeutend ist mit demjenigen Mittelwerthe, den man erhalten würde, wenn man von allen Molecülen, welche sich in einem gewissen Momente gleichzeitig in einer Schicht befinden, die Wege von ihren letzt vorangegangenen bis zu ihren nächstfolgenden Zusammenstöfsen betrachten wollte. Im letzteren Falle sind nämlich die grofsen Wege gegenüber

Ganz dem Obigen entsprechend erhält man den Mittelwerth $\overline{s^2}$, wenn man vor der Integration statt mit s mit s^2 multiplicirt, und im Uebrigen ebenso verfährt. Dann kommt:

$$(13)\quad \overline{s^2} = \int_0^\infty s^2 e^{-\alpha s} \alpha\, ds = \frac{2}{\alpha^2}.$$

Hieraus ergiebt sich zwischen den beiden Mittelwerthen $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ die Beziehung:

$$(14)\quad \overline{s^2} = 2(\overline{s})^2.$$

§. 10. Wir müssen nun untersuchen, wie diese Mittelwerthe sich ändern, wenn das Gas nicht durchweg gleiche Temperatur und Dichtigkeit hat, sondern seine Temperatur und Dichtigkeit Functionen von x sind.

Für die Molecüle, welche sich senkrecht zur x-Axe bewegen, und welche also bei ihrer Bewegung die Abscisse nicht ändern, bleiben alle vorhergehenden Betrachtungen gültig. Wenn wir daher die auf diesen Fall bezüglichen Werthe von den allgemeinen Werthen dadurch unterscheiden, dafs wir die betreffenden Buchstaben mit dem Index 0 versehen, (weil in diesem Falle $\mu = 0$ ist), so können wir schreiben:

$$\overline{s_0} = \frac{1}{\alpha_0} \text{ und } \overline{s_0^2} = \frac{2}{\alpha_0^2}.$$

Die Gröfse $\frac{1}{\alpha_0}$, welche für diesen bestimmten Fall die mittlere Weglänge darstellt, ist eine Gröfse von derselben Ordnung, wie die mit ε bezeichnete *normale* mittlere Weglänge, und wir wollen, um dieses anzudeuten, setzen:

den kleinen stärker vertreten, als im Ersteren, denn ein Molecül braucht zu einem grofsen WWege mehr Zeit, als zu einem kleinen, und es ist daher für einen gewissen Moment mehr WWahrscheinlichkeit, dafs es sich auf einem grofsen WWege befindet, als auf einem kleinen, während im ersteren Falle alle im Gase vorkommenden WWege gleich zählen. WWenn man die Rechnung ausführt, so findet man im letzteren Falle einen doppelt so grofsen Mittelwerth als im ersteren. Von jenem gröfseren Mittelwerthe ist unser oben bestimmter WWerth $\overline{s}$ die Hälfte.

$$(15)\quad \frac{1}{\alpha_0} = c\varepsilon,$$

dann haben wir:

$$(16)\quad \begin{cases} \overline{s_0} = c\varepsilon \\ \overline{s_0^2} = 2c^2\varepsilon^2. \end{cases}$$

Für die Molecüle, welche sich nicht senkrecht zur x-Axe bewegen, haben die mittleren Weglängen etwas andere Werthe, was wir dadurch ausdrücken können, dafs wir in den vorigen Gleichungen die Coëfficienten c und c^2 durch Gröfsen ersetzen, die von der Richtung abhängen. Diese Abhängigkeit von der Richtung beruht auf *zwei Umständen*, welche getrennt betrachtet werden können.

Der *erste Umstand* ist der, dafs an den Stellen, von wo die Molecüle ausgehen, und in den Schichten, welche sie durchlaufen müssen, ehe sie in unsere Schicht kommen, nicht dieselbe Temperatur und Dichtigkeit herrscht, wie in unserer Schicht. Ist μ der Cosinus des Winkels, den eine zur Betrachtung ausgewählte Bewegungsrichtung mit der x-Axe bildet, so ist für ein Molecül, dessen Weglänge s ist, der Abstand des Ausgangspunktes von unserer unendlich dünnen Schicht gleich μs. Die in diesem Abstande stattfindenden abweichenden Werthe der Temperatur und Dichtigkeit lassen sich in der bekannten Weise durch Reihen darstellen, welche nach ganzen Potenzen von μs fortschreiten. Da nun die Veränderungen, welche die Coëfficienten c und c^2 durch die Abweichungen der Temperatur und Dichtigkeit erleiden, diesen Abweichungen selbst entsprechen müssen, so können wir schliefsen, dafs sich die veränderten Coëfficienten durch ähnliche Reihen darstellen lassen, welche aber statt der einzelnen Werthe von s, s^2 etc. die betreffenden Mittelwerthe enthalten. Wir können also schreiben:

$$\overline{s} = \varepsilon\,(c + a\mu\overline{s} + a'\mu^2\overline{s^2} + \text{etc.})$$
$$\overline{s^2} = 2\varepsilon^2(c^2 + b\mu\overline{s} + \text{etc.})$$

Setzen wir hierin an der rechten Seite für $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ die Werthe, welche sich aus eben diesen Gleichungen ergeben, so erhalten wir Reihen, die nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten, und welche wir, wenn wir für die zusammenge-

setzten Coëfficienten der höheren Glieder wieder einfache Zeichen setzen, so schreiben können:

$$(17)\quad \begin{cases} \overline{s} = \varepsilon\,(c + A\mu\varepsilon + A'\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}) \\ \overline{s^2} = 2\varepsilon^2(c^2 + B\mu\varepsilon + \text{etc.}). \end{cases}$$

Der *zweite* Umstand, welcher auf die mittlere Weglänge Einfluſs hat, ist der, daſs in jeder einzelnen Schicht, für sich betrachtet, die Molecüle sich nicht nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegen, und daſs daher die Wahrscheinlichkeit, daſs ein Molecül auf einem Wegelemente ds ein anderes Molecül trifft, an derselben Stelle verschieden ist, je nach den verschiedenen Richtungen, die ds haben kann. Um diesem Umstande Rechnung zu tragen, ersetzen wir in der vorigen Gleichung wieder alle Coëfficienten c, c^2, A, A', B durch Gröſsen, die von der Richtung abhängen. Nun haben wir früher gesehen, daſs die Gröſsen U und H, welche die ungleichen Bewegungen nach verschiedenen Richtungen für die von irgend einer Schicht ausgesandten Molecüle bestimmen, nur in geringem Grade mit μ veränderlich sind, und zwar so, daſs sie sich durch Reihen darstellen lassen, welche nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten. Daraus kann man schlieſsen, daſs auch die wegen dieser ungleichen Bewegungen modificirten Coëfficienten sich durch solche Reihen darstellen lassen, so daſs wir für c setzen können:

$$c + c_1\mu\varepsilon + c_2\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

und entsprechend für die anderen Coëfficienten. Führen wir diese Reihen in die Gleichungen (17) ein, und ordnen die Ausdrücke nach $\mu\varepsilon$, so erhalten wir für $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ wieder Reihen, welche nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten, und welche sich von den vorigen nur durch die Coëfficienten der höheren Glieder unterscheiden. Bezeichnen wir diese Coëfficienten durch neue Buchstaben, so lauten die definitiven Ausdrücke, welche wir unter Berücksichtigung beider Umstände erhalten:

$$(18)\quad \begin{cases} \overline{s} = \varepsilon\,(c + C\mu\varepsilon + C'\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}) \\ \overline{s^2} = 2\varepsilon^2(c^2 + D\mu\varepsilon + \text{etc.}). \end{cases}$$

Es mag übrigens bemerkt werden, dafs von den Coëfficienten dieser Reihen im Folgenden nur c wirklich gebraucht wird, und die höheren Glieder, wo sie vorkommen, nur der gröfseren Vollständigkeit wegen hinzugefügt sind.

§. 11. Diese Ausdrücke von $\overline{s}$ und $\overline{s^2}$ müssen nun in die Gleichungen (10) und (11) des §. 8 eingesetzt werden. Wenn man dabei zugleich für U die in Gleichung (I) gegebene Reihe setzt, so erhält man für $\overline{V}$, $\overline{V^2}$, $\overline{V^3}$ etc. Reihen, welche nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreiten, und welche man, wenn man einige neue Buchstaben einführt, folgendermafsen schreiben kann:

$$\text{(III)}\quad \begin{cases} \overline{V} = u + q\mu\varepsilon + r\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.} \\ \overline{V^2} = u^2 + 2uq\mu\varepsilon + (2ur + q_1^2)\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.} \\ \overline{V^3} = u^3 + 3u^2q\mu\varepsilon + 3(u^2r + uq_1^2)\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.} \\ \text{etc.} \end{cases}$$

Die hierin eingeführten Buchstaben q, q_1 und r haben folgende Bedeutungen:

$$(19)\quad \begin{cases} q = p - c\frac{du}{dx} \\ q_1^2 = q^2 + c^2\left(\frac{du}{dx}\right)^2 \\ r = \frac{1}{2}\frac{p^2}{u} - c\frac{dp}{dx} - C\frac{du}{dx} + c^2\frac{d^2u}{dx^2} \end{cases}$$

§. 12. Nachdem auf diese Weise die *Geschwindigkeiten* der Molecüle, welche sich gleichzeitig in einer gewissen Schicht befinden, bestimmt sind, mufs noch untersucht werden, *wie die Bewegungen dieser Molecüle unter die verschiedenen Richtungen vertheilt sind.*

Wenn die Bewegungen nach allen Richtungen in gleicher Weise gingen, so würde aus denselben Gründen, welche bei Behandlung der von einer Schicht ausgesandten Molecüle in §. 6 besprochen wurden, die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl, durch $\frac{1}{2}d\mu$ dargestellt werden. Im gegenwärtigen Falle, wo die Bewegungen nicht nach allen Richtungen in gleicher Weise

gehen, sondern nur solche Richtungen, die mit der x-Axe gleiche Winkel bilden, sich unter einander gleich verhalten, wollen wir die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl, mit $\frac{1}{2} J d\mu$ bezeichnen, worin J eine Function von μ bedeutet. Man kann sich nun durch ähnliche Betrachtungen, wie die, welche in den vorigen §§. angestellt wurden, leicht davon überzeugen, dafs die Function J sich durch eine Reihe, die nach Potenzen von $\mu\varepsilon$ fortschreitet, darstellen lassen mufs, und man kann sie daher in folgender Form schreiben:

$$\text{(IV)} \quad J = i\,(1 + q'\mu\varepsilon + r'\mu^2\varepsilon^2 + \text{etc.}),$$

worin i, q', r' etc. von μ unabhängige Gröfsen sind.

Die Gröfse i läfst sich leicht sofort bestimmen. Wenn man den Ausdruck $\frac{1}{2} J d\mu$ von $\mu = -1$ bis $\mu = +1$ integrirt, so umfafst diese Integration alle vorhandenen Molecüle, und der Werth des Integrales mufs daher 1 seyn. Führt man dieses aus, indem man für J die eben aufgestellte Reihe setzt, so kommt:

$$1 = i\,(1 + \tfrac{1}{3} r'\varepsilon^2 + \text{etc.}),$$

und somit:

$$\text{(20)} \quad i = 1 - \tfrac{1}{3} r'\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Die anderen in der Reihe (IV) vorkommenden Gröfsen q', r' etc. wollen wir vorläufig unbestimmt lassen, indem sich bald Gelegenheit bieten wird, sie, soweit es nöthig ist, zu bestimmen.

IV. Verhalten der Molecüle, welche während einer Zeiteinheit durch eine gegebene Ebene gehen.

§. 13. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit auf irgend eine auf der x-Axe senkrechte Ebene und auf die durch diese Ebene gehenden Molecüle richten. Wählen wir z. B. die Ebene, welche die Abscisse x hat, und welche die erste Gränzebene der in den §§. 8 u. f. betrachteten unendlich dünnen Schicht ist, so können wir aus dem Verhalten der gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle bestimmte Schlüsse über das Verhalten derjenigen Molecüle ziehen,

welche während einer gewissen Zeit durch unsere Ebene gehen.

Wir denken uns auf der Ebene ein Stück von der Gröfse einer Flächeneinheit abgegränzt. Der Rauminhalt des Stückes der Schicht, welches diesem Flächenstücke entspricht, wird, wenn dx die Dicke der Schicht ist, durch dx dargestellt, und die Anzahl der Molecüle, welche sich gleichzeitig in diesem Raume befinden, wollen wir mit Ndx bezeichnen, worin N eine sehr grofse Zahl ist, welche von der Dichtigkeit des Gases an der betreffenden Stelle abhängt. Diese Ndx Molecüle bewegen sich nach allen möglichen Richtungen, und die Anzahl derjenigen, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, bildet von jener ganzen Anzahl nach dem vorigen §. den Bruchtheil $\frac{1}{2} J d\mu$, und wird somit vollständig dargestellt durch das Product:

$$\frac{1}{2} N J dx d\mu.$$

Um aus dieser Zahl, welche sich auf die gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecüle bezieht, die Anzahl derjenigen Molecüle abzuleiten, welche während einer Zeiteinheit die Schicht durchlaufen, und welche daher auch durch die zur Betrachtung ausgewählte Gränzebene gehen, mufs man die Zeit, welche jedes Molecül gebraucht, um die Schicht von der einen Gränzebene bis zur anderen zu durchlaufen, berücksichtigen. Die Länge des Weges von der einen Gränzebene bis zur anderen, ist für ein Molecül mit dem Cosinus μ, abgesehen vom Vorzeichen, gleich $\frac{dx}{\mu}$, und die zur Durchlaufung dieses Weges nöthige Zeit ist, wenn V die Geschwindigkeit bedeutet, gleich $\frac{dx}{\mu V}$. Nehmen wir nun vorläufig an, dafs alle Molecüle, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, gleiche Geschwindigkeiten haben, und somit auch gleiche Zeit zur Durchlaufung der Schicht gebrauchen, so verhält sich die Anzahl der Molecüle, welche sich gleichzeitig in der Schicht befinden, zu der Anzahl derjenigen, welche die Schicht während der Zeiteinheit durchlaufen, wie jene kleine Zeit zur

Zeiteinheit, und man mufs daher die erstere Anzahl durch die kleine Zeit dividiren, um die letztere zu bekommen.

Wenden wir dieses auf unseren Fall an, so müssen wir die Gröfse $\frac{1}{2} NJ\,dx\,d\mu$ durch $\frac{dx}{\mu V}$ dividiren, und erhalten daher für *die Anzahl der Molecüle, welche während der Zeiteinheit durch unsere Flächeneinheit in solchen Richtungen gehen, dafs die Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen*, den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} NJV\mu\,d\mu.$$

Dabei ist noch zu bemerken, dafs der Unterschied des Vorzeichens, der bei diesem Ausdrucke dadurch entsteht, dafs der Cosinus μ positiv oder negativ seyn kann, einem wesentlichen Unterschiede in der Art des Durchganges entspricht. Wenn μ positiv ist, so gehen die Molecüle von der negativen nach der positiven Seite durch die Ebene; und wenn μ negativ ist, so gehen sie im umgekehrten Sinne hindurch.

§. 14. Ehe wir den eben gewonnenen Ausdruck, welcher sich nur auf ein unendlich kleines Intervall des Cosinus μ bezieht, und gleiche Geschwindigkeiten voraussetzt, erweitern, wollen wir noch zwei andere entsprechende Ausdrücke ableiten.

Ein Molecül, welches sich mit der Geschwindigkeit V bewegt, hat, wenn wir seine Maafse mit m bezeichnen, die Bewegungsgröfse mV, und das Product $mV\mu$ stellt diejenige Componente der Bewegungsgröfse dar, welche in die x-Richtung fällt, und zwar in dem Sinne, dafs ein positiver Werth des Productes dem Falle entspricht, wo die Componente in die positive x-Richtung fällt. Wir wollen daher das Product kurz *die positive Bewegungsgröfse* des Molecüls nennen. Demnach wird die gesammte *positive Bewegungsgröfse* der oben betrachteten $\frac{1}{2} NJV\mu\,d\mu$ Molecüle, welche durch unsere Ebene gehen, durch

$$\frac{1}{2} mNJV^2\mu^2 d\mu$$

dargestellt.

Ferner wird für ein Molecül von der Masse m und mit

der Geschwindigkeit V die lebendige Kraft der Bewegung durch $\frac{1}{2}mV^2$ dargestellt. Wenn das Molecül aufser der fortschreitenden Bewegung, deren Geschwindigkeit V ist, auch noch eine rotirende Bewegung oder eine schwingende Bewegung seiner Bestandtheile besitzt, so ist die gesammte lebendige Kraft gröfser, als jenes Product. Ich habe in meinem Aufsatze »über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen«, über diese Bewegungen, welche neben der fortschreitenden Bewegung noch stattfinden können, gesprochen, und habe darauf hingewiesen, dafs bei einer bestimmten Art von Molecülen zwischen den verschiedenen gleichzeitig stattfindenden Bewegungen durchschnittlich ein bestimmtes Verhältnifs obwalten mufs, so dafs die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen bestimmten aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft bildet. Wir wollen daher den Durchschnittswerth der ganzen lebendigen Kraft eines Molecüls mit $\frac{1}{2}kmV^2$ bezeichnen, worin k ein Factor ist, der für jede Gasart einen bestimmten Werth hat [1]). Demgemäfs erhält man für die *lebendige Kraft* jener $\frac{1}{2}NJV\mu d\mu$ Molecüle, welche durch unsere Ebene gehen, den Ausdruck:

$$\frac{1}{4}kmNJV^3\mu d\mu.$$

§. 15. Um nun die drei in den beiden vorigen §§. gefundenen Ausdrücke so umzugestalten, dafs sie auch gültig bleiben, wenn die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle nicht gleich sind, brauchen wir nur an die Stelle der Werthe V, V^2 und V^3 die Mittelwerthe $\overline{V}$, $\overline{V^2}$ und $\overline{V^3}$ zu setzen. Um ferner die Ausdrücke, welche sich nur auf ein unendlich kleines Intervall des Cosinus μ beziehen, auf alle durch die Ebene gehenden Molecüle auszudehnen, müssen

1) Wie man diesen Factor mit Hülfe der beiden specifischen Wärmen berechnen kann, habe ich in meiner oben erwähnten früheren Abhandlung gezeigt. Für diejenigen einfachen Gase, welche in Bezug auf ihr Volumen keine Unregelmäfsigkeit zeigen, und für die zusammengesetzten, welche bei der Verbindung keine Volumverminderung erlitten haben, ist der Factor angenähert gleich $\frac{1}{0{,}6315}$ oder 1,584. Für die Gase, welche bei der Verbindung eine Volumverminderung erlitten haben, ist er gröfser.

wir sie noch von $\mu = -1$ bis $\mu = +1$ integriren. Dabei wollen wir der Gleichförmigkeit wegen den ersten Ausdruck auch mit m, der Masse eines Molecüls, multipliciren, so dafs er statt der Anzahl der Molecüle die Masse derselben darstellt. Führen wir dann zur Abkürzung folgende Zeichen ein: *E die Masse*, *F die positive Bewegungsgröfse* und *G die lebendige Kraft*, welche während der Zeiteinheit in positiver Richtung durch die Flächeneinheit unserer Ebene gehen, so erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\text{(V)} \quad \begin{cases} E = \frac{1}{2} mN \int_{-1}^{+1} J \overline{V} \mu \, d\mu \\ F = \frac{1}{2} mN \int_{-1}^{+1} J \overline{V^2} \mu^2 \, d\mu \\ G = \frac{1}{4} kmN \int_{-1}^{+1} J \overline{V^3} \mu \, d\mu. \end{cases}$$

Die letzte dieser drei Gröfsen stellt die im Gase stattfindende *Wärmeleitung* dar, und sie ist es daher vorzugsweise, um deren Bestimmung es sich im Folgenden handelt. Die beiden anderen Gröfsen mufsten deshalb mit in Betracht gezogen werden, weil sie, wie wir gleich sehen werden, zur Bestimmung jener beitragen.

Setzt man in den drei Gleichungen für $\overline{V}$, $\overline{V^2}$, $\overline{V^3}$ und J die in (III) und (IV) gegebenen Reihen ein, und führt die Integration aus, so kommt:

$$\text{(VI)} \quad \begin{cases} E = \frac{1}{3} mN(q + uq')\varepsilon + X\varepsilon^3 \\ F = \frac{1}{3} mNu^2 + X_1 \varepsilon^2 \\ G = \frac{1}{6} kmNu^2 (3q + uq')\varepsilon + X_2 \varepsilon^3. \end{cases}$$

Die Glieder $X\varepsilon^3$, $X_1\varepsilon^2$ und $X_2\varepsilon^3$, in welchen die Factoren X, X_1 und X_2 unbestimmt gelassene Functionen von x bedeuten, sind nur hinzugefügt, um anzudeuten, von welcher Ordnung die Glieder sind, die man noch erhalten würde, wenn man die Rechnung weiter ausführte. Man sieht, dafs in allen drei Gleichungen das zweite Glied um zwei Ordnungen höher ist, als das erste, und wenn wir

uns daher bei unseren Resultaten mit einer solchen Annäherung begnügen wollen, dafs wir Gröfsen von der Ordnung ε^2 gegen die Einheit vernachlässigen, was wir unbedenklich thun können, da ε eine sehr kleine Gröfse ist, so können wir im Folgenden jene hinzugefügten unbestimmt gelassenen Glieder ganz fortlassen.

Betrachtet man die Ordnung des ersten geltenden Gliedes, so kann es vielleicht auffallen, dafs die Gröfse F von der nullten Ordnung in Bezug auf ε ist, während E und G von der ersten Ordnung sind. Das erklärt sich aber daraus, dafs die Bewegungsgröfse sich in Bezug auf das Vorzeichen anders verhält, wie die Masse und die lebendige Kraft. Die Bewegungsgröfse eines Molecüls, welches in negativer Richtung durch die Ebene geht, ist nämlich an sich negativ, und da sie wegen des Durchganges in negativer Richtung auch noch mit dem negativen Vorzeichen versehen werden mufs, so wird sie dadurch wieder positiv, so dafs sich die positiven und negativen Durchgänge in diesem Falle nicht, wie in den beiden andern Fällen, gegenseitig subtrahiren, sondern addiren.

§. 16. In Bezug auf die Gröfsen E, F und G lassen sich aus der Annahme, dafs das Gas sich in einem *stationären* Zustande befinden soll, sofort folgende Sätze ableiten.

1) *Die Gasmasse, welche durch die Ebene geht, mufs Null seyn.* Da nämlich die ganze vorhandene Gasmasse zwischen zwei festen Wänden eingeschlossen ist, so müfste, wenn durch eine Zwischenebene Gas in einer Richtung hindurchginge, die Dichtigkeit an der einen Seite der Ebene zunehmen und an der anderen abnehmen, was der Voraussetzung widerspricht.

2) *Die positive Bewegungsgröfse, welche während der Zeiteinheit durch unsere Ebene geht, mufs von der Lage der Ebene unabhängig, also in Bezug auf x constant seyn.* Denkt man sich nämlich durch irgend zwei parallele Ebenen eine Schicht abgegränzt, so mufs die Bewegungsgröfse, welche durch die eine Ebene in die Schicht eintritt, gleich der-

jenigen seyn, welche durch die andere austritt, weil sonst die in der Schicht verhandene Bewegungsgröfse sich ändern müfste, was der Bedingung des stationären Zustandes widerspricht.

3) *Die lebendige Kraft, welche während der Zeiteinheit durch die Ebene geht, mufs in Bezug auf x constant seyn*, aus demselben Grunde, welche für die positive Bewegungsgröfse angeführt wurde.

Man kann also folgende drei Bedingungsgleichungen aufstellen:

$$(21)\quad \begin{cases} E = 0 \\ F = \text{Const.} \\ G = \text{Const.} \end{cases}$$

welche wir nun auf die für E, F und G gewonnenen Ausdrücke anwenden wollen.

Die *erste* Gleichung giebt, wenn wir das Glied $X\varepsilon^3$ vernachlässigen.

$$q + uq' = 0,$$

wodurch die Beziehung zwischen den Coëfficienten q und q' bestimmt ist, nämlich:

$$(22)\quad q' = -\frac{q}{u}.$$

Hierdurch geht die Gleichung (IV), wenn wir darin zugleich für i den in (20) gegebenen Werth setzen, über in:

$$(\text{VII})\quad J = 1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon + r'(\mu^2 - \tfrac{1}{3})\varepsilon^2 + \text{etc.}$$

Die *zweite* der vorigen Gleichungen giebt unter Vernachlässigung von X, ε^2:

$$(23)\quad Nu^2 = \text{Const.}$$

Durch N wird die Dichte des Gases an der betreffenden Stelle bestimmt, und u^2 ist der absoluten Temperatur proportional, und es folgt somit, dafs das Product aus der Dichte und der absoluten Temperatur oder, was auf dasselbe hinauskommt, *der Druck* in der ganzen Gasmasse constant seyn mufs, ein Resultat, welches man auch im Voraus als selbstverständlich betrachten konnte.

Was endlich die Gröfse G anbetrifft, so geht die letzte der Gleichungen (VI) unter Anwendung der Gleichung (22) und Vernachlässigung des Gliedes $X_2\varepsilon^3$ in folgende über:

$$(\text{VIII}) \quad G = \tfrac{1}{3} k m N u^2 q \varepsilon.$$

Da nun dem Vorigen nach Nu^2 constant ist, und k, m und ε an sich Constante sind, so folgt, dafs, wenn G constant seyn soll, auch seyn mufs:

$$(24) \quad q = \text{Const.}$$

Es kommt nun zur Bestimmung der Wärmeleitung, abgesehen von der Gröfse ε, welche ich in meiner früheren Abhandlung besprochen habe, nur noch auf die Bestimmung dieser einen constanten Gröfse q an.

V. Beziehung zwischen den gleichzeitig in einer Schicht befindlichen und den von derselben Schicht ausgesandten Molecülen.

§. 17. Um zu finden, wieviel Molecüle von einer Schicht ausgesandt werden, müssen wir wissen, wie grofs die Wahrscheinlichkeit ist, dafs ein Molecül beim Durchlaufen der Schicht mit einem anderen in der Schicht befindlichen Molecül zusammenstöfst, da die zusammenstofsenden Molecüle es sind, welche nach dem Auseinanderprallen mit veränderter Geschwindigkeit und Richtung aus der Schicht austreten, und welche wir als die *von der Schicht ausgesandten* Molecüle bezeichnen.

Die Wahrscheinlichkeit, dafs ein Molecül auf einer unendlich kleinen Wegstrecke ds mit einem anderen zusammentrifft, nennen wir, wie in §. 9, αds, und es kommt nun darauf an, die Gröfse α näher zu bestimmen.

In meiner früheren Abhandlung habe ich den Werth α für den Fall bestimmt, wo ein Molecül sich in einem Raume bewegt, welcher sehr viele andere Molecüle enthält, die sich an bestimmten Stellen in Ruhe befinden, und habe dort gefunden [1]):

$$\alpha = \frac{\pi \varrho^2}{\lambda},$$

worin ϱ den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüls

1) Diese Annalen Bd. CV, S. 248.

in der dort näher definirten Bedeutung darstellt, und λ der Abstand ist, den zwei Nachbarmolecüle haben würden, wenn die Molecüle statt ihrer wirklich stattfindenden unregelmäfsigen Vertheilung eine regelmäfsige cubische Anordnung hätten, (d. h. wenn der ganze Raum in kleine cubische Räume eingetheilt, und die Molecülcentra in die Eckpunkte derselben gelegt wären.) Statt der Gröfse λ kann man auch die Anzahl N der Molecüle, welche sich in einer Raumeinheit befinden, einführen. Es müssen nämlich soviel Molecüle in der Raumeinheit seyn, als solche cubische Räume von der Seite λ darin enthalten sind, und man hat daher $N = \frac{1}{\lambda^3}$, wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(25) \quad \alpha = \pi \varrho^2 N.$$

Dieser Ausdruck von α läfst sich leicht so umändern, dafs er auch für den Fall gilt, wo die übrigen Molecüle nicht in Ruhe sind, sondern sich ebenfalls in irgend einer Weise bewegen.

Wenn wir die Wahrscheinlichkeit, dafs das zur Betrachtung ausgewählte Molecül während des Zeitelementes dt ein anderes Molecül trifft, mit $a\,dt$ bezeichnen, und ds als den während der Zeit dt zurückgelegten Weg betrachten, so ist:

$$(26) \quad a\,dt = \alpha\,ds,$$

oder, wenn wir für $\frac{ds}{dt}$, welches die Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls ist, v setzen:

$$(27) \quad a = \alpha v.$$

Führen wir hierin für α seinen Werth aus (25) ein, so kommt:

$$(28) \quad a = \pi \varrho^2 N v.$$

Denken wir uns nun, dafs die übrigen Molecüle, anstatt zu ruhen, sich alle nach einer bestimmten Richtung mit einer gemeinsamen Geschwindigkeit bewegen, so wird offenbar die Wahrscheinlichkeit, dafs das Molecül während der Zeit dt mit einem anderen Molecül zusammentrifft, durch dieselbe Formel, wie im vorigen Falle dargestellt, wenn man

darin an die Stelle der wirklichen Geschwindigkeit v des betrachteten Molecüls, die *relative* Geschwindigkeit desselben zu den übrigen Molecülen setzt. Sey V die gemeinsame Geschwindigkeit der übrigen Molecüle, φ der Winkel zwischen ihrer Bewegungsrichtung und derjenigen des betrachteten Molecüls und R die relative Geschwindigkeit, so ist:

$$(29) \quad R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv\cos\varphi},$$

und mit diesem Werth können wir setzen:

$$(30) \quad a = \pi\varrho^2 NR.$$

Denken wir uns nun endlich, dafs die übrigen Molecüle sich nicht alle nach derselben Richtung, sondern nach verschiedenen Richtungen bewegen, und Geschwindigkeiten haben, die nicht unter einander gleich zu seyn brauchen, so sind die relativen Geschwindigkeiten des betrachteten Molecüls zu den übrigen Molecülen unter einander verschieden, und man mufs in der Gleichung den *Mittelwerth* der relativen Geschwindigkeiten anwenden. Diesen Mittelwerth wollen wir durch $\overline{\overline{R}}$ bezeichnen [1]), dann lautet die Gleichung für a:

$$(31) \quad a = \pi\varrho^2 N\overline{\overline{R}}$$

und daraus ergiebt sich für α in Folge von (27) die Gleichung:

$$(32) \quad \alpha = \pi\varrho^2 N\frac{\overline{\overline{R}}}{v}.$$

§. 18. Es kommt nun darauf an, für ein gegebenes Molecül, welches sich in unserer unendlich dünnen Schicht bewegt, die *mittlere relative Geschwindigkeit* zu allen gleichzeitig in der Schicht befindlichen Molecülen zu bestimmen.

Die relative Geschwindigkeit R des gegebenen Molecüls zu einem bestimmten anderen Molecül, dessen Bewegungsrichtung mit der seinigen den Winkel φ bildet, und welches die Geschwindigkeit V hat, ist durch Gleichung (29)

1) Weshalb in diesem Falle zwei wagerechte Striche über den Buchstaben R gesetzt sind, und nicht, wie in früheren Fällen, blos einer, wird im Folgenden gleich ersichtlich werden.

bestimmt. Betrachten wir nun alle Molecüle, welche sich in derselben Richtung bewegen, so sind, wie wir in §. 8 gesehen haben, die Geschwindigkeiten derselben unter einander nicht ganz gleich, und demgemäfs sind auch die relativen Geschwindigkeiten des gegebenen Molecüls zu diesen Molecülen etwas verschieden, und wir wollen daher zunächst für jede bestimmte Richtung eine mittlere relative Geschwindigkeit einführen, welche wir mit $\overline{R}$ bezeichnen.

Was ferner die verschiedenen vorkommenden Bewegungsrichtungen anbetrifft, so wollen wir, um diese in anschaulicher Weise angeben zu können, wie früher, eine mit dem Radius 1 geschlagene Kugelfläche betrachten, von deren Mittelpunkte aus wir uns die Richtungen gezogen denken, so dafs jeder Punkt der Kugelfläche eine Richtung repräsentirt. Wenn sich die Molecüle nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegten, so würde die Anzahl derjenigen Molecüle, deren Richtungen in ein Element $d\omega$ der Kugelfläche fallen, sich zur ganzen vorhandenen Anzahl verhalten, wie die Gröfse des Elementes zur ganzen Kugelfläche, und jene Anzahl würde also als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl durch $\frac{d\omega}{4\pi}$ dargestellt werden. In unserem gegenwärtigen Falle, wo die Molecüle sich nicht nach allen Richtungen in gleicher Weise bewegen, mufs jener Ausdruck modificirt werden, und zwar wird nach der in §. 12 eingeführten Bezeichnungsweise die Anzahl der Molecüle, deren Richtungen in das Element $d\omega$ fallen, als Bruchtheil der ganzen vorhandenen Anzahl durch $J\frac{d\omega}{4\pi}$ dargestellt.

Ist nun $\overline{R}$ die mittlere relative Geschwindigkeit des gegebenen Molecüls zu denjenigen Molecülen, deren Bewegungsrichtungen in das Element $d\omega$ fallen, und $\overline{\overline{R}}$ die mittlere relative Geschwindigkeit des gegebenen Molecüls zu allen vorhandenen Molecülen, so gilt zur Bestimmung der letzteren folgende Gleichung:

$$(33)\qquad \overline{\overline{R}} = \int \frac{d\omega}{4\pi} J\overline{R},$$

worin die Integration über die ganze Kugelfläche auszudehnen ist. Dieses Integral wollen wir nun entwickeln.

§. 19. Nach Gleichung (29) ist:

$$R = \sqrt{V^2 + v^2 - 2Vv\cos\varphi},$$

welcher Gleichung wir folgende etwas veränderte Gestalt geben wollen:

$$(34)\quad R = \sqrt{2}\sqrt{Vv}\sqrt{1 - \cos\varphi + \frac{(V-v)^2}{2Vv}}.$$

Die mit V bezeichnete Geschwindigkeit irgend eines in der Schicht befindlichen Molecüls ist, wie wir früher gesehen haben, von der mit u bezeichneten Geschwindigkeit derjenigen Molecüle, welche sich senkrecht zur x-Axe bewegen, nur so wenig verschieden, dafs der Unterschied eine Gröfse von der Ordnung ε ist. Wenn wir nun annehmen, dafs auch die Geschwindigkeit v des gegebenen Molecüls von u nur um eine Gröfse derselben Ordnung abweicht, so ist die Differenz $V - v$ ebenfalls eine Gröfse von der Ordnung ε, und demgemäfs das in der letzten Wurzel vorkommende Glied $\frac{(V-v)^2}{2Vv}$ eine Gröfse von der Ordnung ε^2. Aus diesem Gliede kann auch bei der Integration wieder nur ein Glied von derselben Ordnung entstehen, und wir können daher, wenn wir die Glieder von zweiter und höherer Ordnung in dem gesuchten Ausdrucke von $\overline{R}$ vernachlässigen wollen, die Gröfse $\frac{(V-v)^2}{2Vv}$ von vorn herein fortlassen, wodurch die Rechnung sehr vereinfacht wird.

Die Gleichung für R lautet dann:

$$(35)\quad R = \sqrt{2}\sqrt{1 - \cos\varphi}\sqrt{Vv}.$$

Nun ist nach Gleichung (9):

$$V = U - \frac{dU}{dx}\mu s + \text{etc.},$$

wodurch die vorige Gleichung, wenn man sie nach s bis zum Gliede erster Ordnung entwickelt, übergeht in:

$$R = \sqrt{2}\sqrt{1 - \cos\varphi}\sqrt{Uv}\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{1}{U}\frac{dU}{dx}\mu s\right).$$

Setzt man hierin noch für s den Mittelwerth $\overline{s}$, so erhält man statt R den Mittelwerth $\overline{R}$, also:

$$(36)\quad \overline{R} = \sqrt{2}\,\sqrt{1-\cos\varphi}\,\sqrt{Uv}\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{1}{U}\frac{dU}{dx}\mu\overline{s}\right).$$

Wir wollen nun für U und $\overline{s}$ ihre in (I) und (18) gegebenen Ausdrücke einführen, welche unter Vernachlässigung der Glieder von zweiter und höherer Ordnung lauten:

$$U = u + p\mu\varepsilon$$
$$\overline{s} = c\varepsilon,$$

und zugleich wollen wir setzen

$$(37)\quad v = u + \delta,$$

worin δ irgend eine Gröfse von der Ordnung ε bedeuten soll. Dann kommt:

$$\overline{R} = \sqrt{2}\,\sqrt{1-\cos\varphi}\left[u + \tfrac{1}{2}\delta + \tfrac{1}{2}\left(p - c\frac{du}{dx}\right)\mu\varepsilon\right]$$

oder, da wir für $p - c\frac{du}{dx}$ schon in (19) den Buchstaben q eingeführt haben:

$$(38)\quad \overline{R} = \sqrt{2}\,\sqrt{1-\cos\varphi}\,(u + \tfrac{1}{2}\delta + \tfrac{1}{2}q\mu\varepsilon).$$

Diesen Ausdruck haben wir mit J zu multipliciren, welches nach (VII) unter Vernachlässigung der höheren Glieder durch $1 - \frac{q}{u}\mu\varepsilon$ dargestellt wird, also:

$$(39)\quad J\overline{R} = \sqrt{2}\,\sqrt{1-\cos\varphi}\,(u + \tfrac{1}{2}\delta - \tfrac{1}{2}q\mu\varepsilon),$$

und dieses Product mufs in (33) eingesetzt, und dann die Integration ausgeführt werden.

Dazu müssen wir die Beziehung zwischen $\cos\varphi$ und dem durch μ bezeichneten Cosinus kennen. Unter μ verstehen wir den Cosinus des Winkels, den die Bewegungsrichtung irgend eines Molecüls mit der x-Axe bildet, und unter φ den Winkel zwischen der Bewegungsrichtung dieses Molecüls und derjenigen des gegebenen Molecüls. Ferner sey noch η der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des gegebenen Molecüls und der x-Axe und ψ der Winkel zwischen den beiden durch die Bewegungsrichtung des gegebenen Molecüls gehenden Ebenen, in welchen die Winkel φ und η liegen. Dann hat man:

$$(40)\quad \mu = \cos\eta\cos\varphi + \sin\eta\sin\varphi\cos\psi.$$

Zugleich kann man das Element $d\omega$ der Kugelfläche durch

$\sin\varphi\, d\varphi\, d\psi$ darstellen. Dadurch geht die Gleichung (33) über in:

$$(41)\quad \bar{\bar{R}} = \frac{\sqrt{2}}{4\pi}\iint d\varphi\, d\psi \sin\varphi \sqrt{1-\cos\varphi}\,[u + \tfrac{1}{2}\delta - \tfrac{1}{2}q(\cos\eta\cos\varphi + \sin\eta\sin\varphi\cos\psi)\,\varepsilon],$$

worin die Integration nach ψ von 0 bis 2π und diejenige nach φ von 0 bis π auszuführen ist.

Durch Ausführung dieser Integrationen erhält man:

$$(\text{IX})\quad \bar{\bar{R}} = \tfrac{4}{3}(u + \tfrac{1}{2}\delta + \tfrac{1}{10}q\cos\eta\,.\,\varepsilon)^{1})$$

§. 20. Diesen Ausdruck von $\bar{\bar{R}}$ müssen wir in die Gleichungen (31) und (32) einsetzen, um die Ausdrücke von a und α zu erhalten. Dadurch kommt, wenn wir zugleich für v wieder $u + \delta$ setzen:

$$(42)\quad a = \tfrac{4}{3}\pi\varrho^2 N(u + \tfrac{1}{2}\delta + \tfrac{1}{10}q\cos\eta\,\varepsilon)$$

$$(43)\quad \alpha = \tfrac{4}{3}\pi\varrho^2 N\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\delta}{u} + \tfrac{1}{10}q\cos\eta\,\frac{\varepsilon}{u}\right).$$

Aus diesen Ausdrücken kann man noch die unbekannte Gröfse ϱ eliminiren. Nimmt man nämlich als speciellen Fall an, sowohl das gegebene als auch alle übrigen vorhandenen Molecüle haben die Geschwindigkeit u, so hat man $\delta = 0$ und $q = 0$ zu setzen, und es kommt:

$$(44)\quad \alpha = \tfrac{4}{3}\pi\varrho^2 N.$$

Ferner stellt nach §. 9 für diesen Fall, wo alle Molecüle gleiche Geschwindigkeiten haben, der Bruch $\frac{1}{\alpha}$ die mittlere Weglänge zwischen je zwei Zusammenstöfsen dar, und wir erhalten somit für die mittlere Weglänge den Ausdruck:

1) Ich habe in den obigen Rechnungen der gröfseren Uebersichtlichkeit wegen nur die Glieder erster Ordnung in Bezug auf ε berücksichtigt; indessen will ich von der vollständigeren Berechnung, bei der auch die Glieder zweiter Ordnung berücksichtigt sind, wenigstens das Resultat hier mittheilen, nämlich:

$$\bar{\bar{R}} = \tfrac{4}{3}\Big\{u + \tfrac{1}{2}\delta + \tfrac{1}{10}q\cos\eta\,\varepsilon + \tfrac{1}{4}\frac{\delta^2}{u} - \tfrac{1}{5}q\cos\eta\frac{\delta\varepsilon}{u}$$
$$+ \frac{1}{5.7}\left[-6q^2 + 2q_1^2 + 6ru + \tfrac{1}{2}r'u^2 + (\tfrac{1}{2}q^2 + \tfrac{1}{4}^1 q_1^2 - \tfrac{1}{2}ru - r'u^2)\cos^2\eta\right]\frac{\varepsilon^2}{u}\Big\}.$$

$$\frac{3}{4}\frac{1}{\pi\varrho^2 N}$$ [1]).

Um diesen Ausdruck noch weiter zu specialisiren, so dafs er die *normale* mittlere Weglänge, welche wir mit ε bezeichnet haben, darstellt, brauchen wir nur für N, welches die Anzahl der in einer Raumeinheit enthaltenen Molecüle bedeutet, den speciellen Werth zu setzen, welcher dem Normalzustande des Gases entspricht, und welchen wir zum Unterschiede mit N_0 bezeichnen wollen, und wir erhalten also:

$$(45) \quad \varepsilon = \frac{3}{4}\frac{1}{\pi\varrho^2 N_0}.$$

Eliminirt man mittelst dieser Gleichung die Gröfse ϱ^2 aus den obigen Ausdrücken, so kommt:

$$(X) \quad a = \frac{N}{N_0 \varepsilon}\left(u + \tfrac{1}{2}\delta + \tfrac{1}{10} q \cos\eta\varepsilon\right)$$

$$(XI) \quad \alpha = \frac{N}{N_0 \varepsilon}\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\delta}{u} + \tfrac{1}{10} q \cos\eta\frac{\varepsilon}{u}\right).$$

Man sieht aus diesen Ausdrücken, dafs die Gröfsen a und α von der Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung des gegebenen Molecüls abhängen, und dafs sie ferner, da N und u Functionen von x sind, von der Lage der Schicht abhängen, in welcher man die Bewegung gerade betrachtet [2]).

Mit Hülfe dieser Ausdrücke können wir nun die für unseren Zweck nöthigen Bestimmungen leicht ausführen.

§. 21. Wir wollen zu bestimmen suchen, wieviel Molecüle innerhalb unserer unendlich dünnen Schicht während

1) Diesen Werth der mittleren Weglänge für den Fall, wo alle Geschwindigkeiten gleich sind, habe ich schon in meiner früheren Abhandlung angeführt (Bd. CV, S. 219), ohne dort die Rechnung vollständig mitzutheilen.

2) Maxwell hat in seinen Rechnungen diese Abhängigkeit der Gröfse α von verschiedenen Umständen nicht genug berücksichtigt, indem er die Bewegungen der von einer unendlich dünnen Schicht ausgesandten Molecüle so behandelt, als ob der Werth von α für alle gleich und unveränderlich wäre. Es trifft sich zufällig, dafs das hierdurch begangene Versehen im entgegengesetzten Sinne wirkt, wie das bei §. 5 erwähnte, so dafs, wenigstens bei der Berechnung der Wärmeleitung, beide sich zum Theil compensiren.

der Zeiteinheit mit andern Molecülen zusammenstofsen, und wie grofs die gesammte Bewegungsgröfse dieser Molecüle ist.

Die Wahrscheinlichkeit, dafs ein Molecül, welches sich in der Schicht bewegt, während des Zeitelementes dt ein anderes trifft, wird durch $a\,dt$ dargestellt, wenn man in dem Ausdrucke von a für cos η und δ die Werthe setzt, welche der Bewegungsrichtung und der Geschwindigkeit des betrachteten Molecüls entsprechen. Wenn man daher von einer gegebenen grofsen Anzahl von Molecülen die Anzahl derer, welche während der Zeit dt mit anderen zusammenstofsen, bestimmen will, so braucht man die ganze Anzahl der Molecüle nur mit $a\,dt$ zu multipliciren, wobei man, wenn der Werth a nicht für alle Molecüle gleich ist, den Mittelwerth anwenden mufs. Betrachten wir nun die Molecüle, welche sich gleichzeitig in einem der Flächeneinheit entsprechenden Stücke unserer Schicht befinden, und richten unsere Aufmerksamkeit zunächst auf diejenigen, deren Cosinus zwischen μ und $\mu + d\mu$ liegen, so ist deren Anzahl $\frac{1}{2}\,N J d\mu\,dx$, und wenn wir diesen Ausdruck mit $\overline{a}\,dt$ multipliciren, worin $\overline{a}$ den Mittelwerth von a für diese Molecüle bedeutet, so stellt das Product $\frac{1}{2}\,N J \overline{a}\,d\mu\,dx\,dt$ dem Vorigen nach die Anzahl derjenigen unter ihnen dar, welche während der Zeit dt mit anderen zusammenstofsen. Integrirt man den letzten Ausdruck nach μ von -1 bis $+1$, so erhält man die Anzahl aller Molecüle, welche während der Zeit dt innerhalb der Schicht zusammenstofsen. Diesen Ausdruck braucht man dann nur noch durch dt zu dividiren, um die Anzahl der Molecüle zu erhalten, welche während der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstofsen. Nennen wir diese Anzahl $M\,dx$, so ist

$$(46)\qquad M = \tfrac{1}{2}\,N \int_{-1}^{+1} J \overline{a}\,d\mu.$$

Die hierin vorkommende Gröfse J ist schon bekannt, nämlich $1 - \frac{q}{u}\,\mu\,\varepsilon$. Um die Gröfse $\overline{a}$ zu erhalten, müssen wir in dem in Gleichung (X) gegebenen Ausdrucke von a

für $\cos\eta$ einfach μ setzen, und für δ müssen wir, da wir mit V die Geschwindigkeit eines Molecüls bezeichnet haben, $V-u$ setzen. Da nun die Molecüle, bei denen der Cosinus μ einen gewissen Werth hat, nicht alle gleiche Geschwindigkeit haben, so müssen wir, um den Mittelwerth $\overline{a}$ zu erhalten, den Mittelwerth $\overline{V}$ anwenden. Dieser ist nach (III) $u+q\mu\varepsilon+$ etc., und wir erhalten daher für den Mittelwerth von δ unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von ε die Gröfse $q\mu\varepsilon$. Durch Einsetzung dieser Gröfsen in die Gleichung (X) erhalten wir:

$$(47)\quad \overline{a}=\frac{N}{N_0\varepsilon}(\mu+\tfrac{3}{5}q\mu\varepsilon).$$

Demgemäfs geht die Gleichung (46) über in:

$$M=\tfrac{1}{2}\frac{N^2}{N_0\varepsilon}\int_{-1}^{+1}(u-\tfrac{2}{5}q\mu\varepsilon)\,d\mu,$$

und durch Ausführung der Integration erhält man:

$$(48)\quad M=\frac{N^2u}{N_0\varepsilon}.$$

In entsprechender Weise kann man auch die gesammte positive Bewegungsgröfse der Molecüle, welche während der Zeiteinheit in der Schicht zusammenstofsen, bestimmen. Die positive Bewegungsgröfse eines einzelnen Molecüls mit der Geschwindigkeit V und dem Cosinus μ ist $m\mu V$, und wir haben daher statt der Gröfse a das Product $m\mu Va$ anzuwenden, worin wir wieder von Va, wie vorher von der einfachen Gröfse a den Mittelwerth zu nehmen haben. Der Ausdruck der gesuchten Bewegungsgröfse ist also:

$$\tfrac{1}{2}\,dx\,m\,N\int_{-1}^{+1}J\,\overline{Va}\,\mu\,d\mu.$$

Setzen wir hierin ganz dem Vorigen entsprechend für J und $\overline{Va}$ ihre Werthe, so geht er über in:

$$\tfrac{1}{2}\,dx\,m\,\frac{N^2}{N_0\varepsilon}\int_{-1}^{+1}(u^2+\tfrac{3}{5}uq\mu\varepsilon)\,\mu\,d\mu$$

und durch Ausführung der Integration entsteht daraus:

$$\tfrac{1}{3}\, dx m \frac{N^2}{N_0}\, uq,$$

wofür wir unter Anwendung der Gleichung (48) auch schreiben können:

$$\tfrac{1}{3}\, dx m M q \varepsilon.$$

§. 22. Der letzte Ausdruck kann uns zur Bestimmung der Constanten q dienen.

Dieselben Molecüle, welche *in der Schicht zusammenstofsen*, sind es auch, welche nach den Stöfsen *von der Schicht ausgesandt werden*, und die gesammte Bewegungsgröfse, welche diese Molecüle vor den Zusammenstöfsen hatten, mufs auch nach den Stöfsen ungeändert geblieben seyn. Nun läfst sich aber die positive Bewegungsgröfse der Molecüle, welche die Schicht aussendet, nach der früher eingeführten Bezeichnungsweise leicht ausdrücken. Wir haben nämlich gesehen, dafs die Bewegungen dieser Molecüle sich dadurch darstellen lassen, dafs man zuerst Bewegungen annimmt, welche nach allen Richtungen in gleicher Weise stattfinden, und dann allen Molecülen nach der positiven x-Richtung noch eine kleine Geschwindigkeitscomponente, die wir mit $p\varepsilon$ bezeichnet haben, mittheilt. Daraus folgt, dafs, wenn Mdx die Anzahl der während der Zeiteinheit ausgesandten Molecüle bedeutet, dann die gesammte positive Bewegungsgröfse derselben durch:

$$dx m M p \varepsilon$$

dargestellt wird.

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem vorher gefundenen, so erhalten wir:

$$dx m M p \varepsilon = \tfrac{1}{3}\, dx m M q \varepsilon$$

und daher:

$$(49) \quad p = \tfrac{1}{3} q.$$

Mit diesem Resultate wenden wir uns zurück zur ersten der Gleichungen (19), welche lautet:

$$q = p - c \frac{du}{dx},$$

und durch Anwendung der vorigen Gleichung übergeht in:

$$(50) \quad q = -\tfrac{1}{4} c \frac{du}{dx}.$$

Die hierin vorkommende Gröfse c ergiebt sich aus dem Bisherigen folgendermafsen. Nach Gleichung (15) ist:

$$\frac{1}{\alpha_0} = c\varepsilon,$$

worin α_0 denjenigen speciellen Werth von α bedeutet, welcher für die Molecüle gilt, die sich senkrecht zur x-Axe bewegen, und welchen man erhält, wenn man in Gleichung (XI) δ und $\cos\eta$ gleich Null setzt, nämlich

$$\alpha_0 = \frac{N}{N_0 \varepsilon}.$$

Nach Einsetzung dieses Werthes erhält man aus der vorigen Gleichung:

$$(51) \quad c = \frac{N_0}{N}.$$

Dadurch geht (50) über in:

$$(XII) \quad q = -\tfrac{5}{4}\frac{N_0}{N}\frac{du}{dx}^{1}).$$

Mit dem Coëfficienten q ist in Folge der Gleichung (22) zugleich auch der Coëfficient q' bestimmt, und dadurch sind in den Gleichungen (III) und (IV), welche die Art der Bewegung der gleichzeitig in einer Schicht befindlichen Molecüle ausdrücken, die Reihen soweit bekannt, wie es für unsere Zwecke nöthig ist, nämlich in jeder Reihe, aufser dem von ε unabhängigen Gliede, noch das Glied erster Ordnung[2]).

1) Wenn man die Rechnungen vollständiger ausführt, als oben geschehen ist, indem man überall noch die nächsthöhere Potenz von ε mit berücksichtigt, so findet man, dafs die oben für die Anzahl und Bewegungsgröfse der in einer Schicht zusammenstofsenden Molecüle, und für die Gröfse q gefundenen Ausdrücke soweit richtig sind, dafs überall nur eine Gröfse von der Ordnung ε^2 gegen die Einheit vernachlässigt ist.

2) In den Gliedern zweiter Ordnung kommen die Gröfsen q_1^2, r und r' vor, welche man bei weiterer Ausführung der Rechnungen in ähnlicher Weise bestimmen kann, wie q. Ohne auf diese Erweiterung der Rechnungen, welche dem Princip nach durchaus keine Schwierigkeit darbietet, hier einzugehen, will ich nur die daraus hervorgehenden Werthe jener Gröfsen kurz anführen, nämlich:

$$q_1^2 = \frac{41}{25}q^2$$

$$r = -\frac{31}{50}\frac{q^2}{u}$$

$$r' = \frac{266}{17.25}\frac{q^2}{u^2}.$$

VI. Endresultate.

§. 23. Nachdem im Vorigen die nöthigen Coëfficienten bestimmt sind, können wir nun dazu schreiten, aus den aufgestellten Gleichungen Schlüsse über den Zustand des Gases und die in demselben stattfindende Wärmeleitung zu ziehen.

Wir haben in §. 16 gefunden, dafs q eine constante Gröfse seyn mufs, und wir können daher, wenn wir für q seinen Werth setzen, schreiben:

$$\frac{1}{N}\frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Ferner wissen wir aus demselben §., dafs

$$Nu^2 = \text{Const.}$$

ist, und durch Multiplication dieser beiden Gleichungen erhalten wir:

$$(52) \quad u^2\frac{du}{dx} = \text{Const.}$$

Da nun die Gröfse u^2 der absoluten Temperatur T proportional ist, so kann man setzen:

$$u = \text{Const.}\sqrt{T},$$

und dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(53) \quad \sqrt{T}\frac{dT}{dx} = \text{Const.}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man eine Gleichung von der Form

$$(54) \quad T^{\frac{3}{2}} = Cx + C_1,$$

worin C und C_1 Constante sind.

Die zwischen zwei Wänden von gegebenen Temperaturen eingeschlossene Gasmasse nimmt also nicht, wie man vielleicht auf den ersten Blick vermuthen könnte, einen solchen Zustand an, dafs die Temperatur eine lineare Function der Abscisse bildet, sondern die Temperaturveränderung von der einen Gränzfläche zur anderen findet nach einem etwas complicirteren Gesetze statt, indem die Potenz $T^{\frac{3}{2}}$ durch eine lineare Function der Abscisse dargestellt wird.

Wenn in der Gleichung (54) die Constanten C und C_1 mit Hülfe der beiden gegebenen Temperaturen der Gränz-

flächen bestimmt sind, so kann man für jeden anderen Punkt des Gases die Temperatur berechnen. Da ferner das Product aus Temperatur und Dichtigkeit innerhalb des Gases constant seyn mufs, so kann man, wenn für einen Punkt die Dichtigkeit gegeben ist, für alle übrigen Punkte die Dichtigkeit aus der Temperatur berechnen, und es ist somit der Zustand des Gases in Bezug auf Temperatur, Dichtigkeit und Druck vollständig bekannt.

§. 21. Für die im Gase stattfindende Wärmeleitung G erhalten wir durch Einsetzung des gefundenen Werthes von q in die Gleichung (VIII) folgende Gleichung:

$$\text{(XIII)} \quad G = -\tfrac{5}{12} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon \text{ 1)}.$$

1) Maxwell giebt für die lebendige Kraft, welche vermöge der Molecularbewegungen während der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit einer auf der x-Axe senkrechten Ebene in positiver Richtung hindurchgeht, folgenden Ausdruck (*Phil. Mag. V. XX, p.* 32):

$$(A) \quad G = -\tfrac{1}{3} \frac{d}{dx} (\tfrac{1}{2} k m u^2 N u l),$$

worin l die mittlere Weglänge der Molecüle bei der Dichtigkeit, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat, bedeutet. Setzen wir für l seinen Werth:

$$l = \frac{N_0}{N} \varepsilon,$$

so kommt:

$$G = -\tfrac{1}{3} \frac{d}{dx} (\tfrac{1}{2} k m N_0 u^3 \varepsilon) = -\tfrac{1}{2} k m N_0 u^2 \frac{du}{dx} \varepsilon.$$

Dieser Ausdruck ist von dem obigen nur dadurch verschieden, dafs $\frac{1}{2}$ an der Stelle von $\frac{5}{12}$ steht. Verfolgt man aber den Weg, auf welchem Maxwell zu der Gleichung (A) gelangt ist, so findet man, dafs diese angenäherte Uebereinstimmung seines Resultates mit dem meinigen nur eine scheinbare ist.

Wenn E die Masse des Gases bedeutet, welche während einer Zeiteinheit durch jene Flächeneinheit in positiver Richtung hindurchgeht, so hat Maxwell folgende Gleichung aufgestellt (a. a. O. S. 23):

$$(B) \quad E = -\tfrac{1}{3} \frac{d}{dx} (m N u l).$$

In dieser Gleichung hat er dann, um statt der hindurchgehenden Masse die hindurchgehende lebendige Kraft zu erhalten, einfach an die Stelle der *Masse m* eines Molecüls die *lebendige Kraft* $\frac{1}{2} k m u^2$ eines Molecüls gesetzt, und dadurch hat er die Gleichung (A) gewonnen. Be-

Diese Gleichung wollen wir zum bequemeren Gebrauche noch etwas umgestalten. Sey für den Normalzustand des Gases die Geschwindigkeit der Molecüle mit u_0 und die absolute Temperatur mit T_0 bezeichnet, so hat man:

$$\frac{u^2}{u_0^2} = \frac{T}{T_0}$$

und daher:

$$(55) \quad u = \frac{u_0}{\sqrt{T_0}} \sqrt{T}.$$

Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(56) \quad G = -\tfrac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{dT}{dx}.$$

Nehmen wir als Temperatur des Normalzustandes den Ge-

trachten wir nun die Gleichung (*B*) näher, und substituiren darin ebenfalls für l seinen Werth $\frac{N_0}{N}\varepsilon$, so kommt:

$$E = -\tfrac{1}{3}\frac{d}{dx}(m N_0 u \varepsilon) = -\tfrac{1}{3} m N_0 \frac{du}{dx}\varepsilon.$$

Diese Gleichung sagt aus, dafs, wenn die Temperatur des Gases sich in der x-Richtung ändert, so dafs $\frac{du}{dx}$ einen angebbaren Werth hat, eine Fortbewegung von Masse nach der x-Richtung stattfinden mufs, indem mehr Molecüle in einer Richtung durch die Ebene gehen, als in der entgegengesetzten. Sie steht also mit der Voraussetzung, welche wir machen müssen, wenn wir von Wärmeleitung sprechen, im Widerspruche, denn unter Wärmeleitung versteht man eine Fortbewegung der Wärme *ohne Fortbewegung der Masse.*

Man mufs demnach, abgesehen davon, ob die Gleichung (*B*) überhaupt zulässig ist, nothwendig eins von beiden schliefsen: entweder Maxwell hat bei der Aufstellung seiner Gleichungen einen ganz anderen Zustand im Auge gehabt, als den, welchen wir bei der Wärmeleitung voraussetzen, nämlich einen solchen, bei dem die Gasmasse sich nach bestimmter Richtung fortbewegt; in diesem Falle stellt seine Gleichung (*A*) nicht das dar, was wir unter Wärmeleitung verstehen, und was durch meine Gleichung (XIII) dargestellt wird, sondern *eine mit Massenbewegung verbundene und zum Theil durch dieselbe vermittelte Wärmebewegung;* oder Maxwell hat wirklich jenen Zustand, bei dem Wärmebewegung ohne Massenbewegung stattfindet, gemeint, dann ist die Gleichung (*B*) falsch, und die daraus abgeleitete Gleichung (*A*) ist nur dadurch angenähert richtig geworden, dafs zwei Fehler sich gegenseitig theilweise aufgehoben haben.

frierpunkt an, so ist angenähert $T_0 = 273$ und $T = 273 + t$, worin t die vom Gefrierpunkt ab gezählte Temperatur bedeutet. Bezeichnen wir ferner, wie es gewöhnlich geschieht, den Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase, nämlich $\frac{1}{273}$ mit α, so können wir schreiben:

$$(\text{XIV}) \quad G = -\tfrac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{273} \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

Führen wir hierin endlich das Zeichen K ein mit der Bedeutung:

$$(\text{XV}) \quad K = \tfrac{5}{24} \frac{k m N_0 u_0^3 \varepsilon}{273},$$

so lautet unsere Gleichung:

$$(\text{XVI}) \quad G = -K \sqrt{1 + \alpha t} \frac{dt}{dx}.$$

§. 25. Der Faktor K enthält nur solche Gröfsen, die sich auf den Normalzustand des Gases beziehen, und er ist daher eine nur von der Natur der betrachteten Gasart abhängige Constante. Demnach lassen sich aus der Form der letzten Gleichung sofort zwei allgemeine Schlüsse ziehen.

Erstens: *Für einen gegebenen Werth von* $\frac{dt}{dx}$ *wächst die Wärmeleitung mit der Temperatur, welche das Gas an der betrachteten Stelle hat*, und zwar in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur wächst, nämlich proportional der Gröfse $\sqrt{1 + \alpha t}$.

Zweitens: *Die Wärmeleitung ist unabhängig von dem Drucke, unter dem das leitende Gas steht.* Dieses erklärt sich daraus, dafs bei einem durch gröfseren Druck verdichteten Gase zwar die Anzahl der Molecüle, welche die Wärme übertragen können, gröfser ist, dafür aber die Wege der einzelnen Molecüle kleiner sind.

Dieser letzte Satz könnte zu Ungereimtheiten führen, wenn man annehmen wollte, dafs er bis zu jeder beliebigen Verdichtung und Verdünnung des Gases gültig sey. Man mufs aber bedenken, dafs die Anwendung des Satzes auf solche Zustände, die sehr weit vom Mittelzustande abwei-

chen, ihre selbstverständlichen Gränzen hat, indem das Gas einerseits nicht soweit verdichtet seyn darf, dafs dadurch zu starke Abweichungen von den Gesetzen vollkommner Gase, welche der ganzen Entwicklung zu Grunde liegen, eintreten; und andererseits nicht soweit verdünnt seyn darf, dafs die mittlere Weglänge der Molecüle zu grofs wird, um ihre höheren Potenzen vernachlässigen zu können.

§. 26. Zur numerischen Berechnung der im Obigen entwickelten Formeln wird es nöthig, noch einmal auf den im §. 7 erwähnten Punkt zurückzukommen, nämlich auf die *zufälligen* Verschiedenheiten, welche unter den Geschwindigkeiten der Molecüle selbst dann vorkommen, wenn die Temperatur und Dichtigkeit des Gases überall gleich ist.

Hiernach mufs man der Gröfse u, welche in den Formeln für die Bewegung der Molecüle vorkommt, und die Geschwindigkeit derselben für den Fall darstellt, wo keine Unterschiede der Temperatur und Dichtigkeit vorkommen, nicht einen bestimmten für alle Molecüle geltenden Werth, sondern verschiedene Werthe, die von einem Molecül zum anderen in manichfaltiger Weise wechseln, zuschreiben; und dasselbe gilt dann auch von anderen, von der Geschwindigkeit abhängigen Gröfsen, wie z. B. von der in den §§. 8 u. f. vorkommenden Weglänge s, welche für Molecüle mit gröfseren Geschwindigkeiten durchschnittlich etwas gröfser seyn mufs, als für Molecüle mit kleineren Geschwindigkeiten. Es kommt dann darauf an, für diese Gröfsen, soweit sie in den Formeln vorkommen, Mittelwerthe aufzustellen, welche in der Weise bestimmt seyn müssen, dafs die Formeln durch sie dieselben Werthe annehmen, die man erhalten würde, wenn man für jedes Molecül die wirklich stattfindende Geschwindigkeit in Rechnung brächte.

Um diese Mittelwerthe in der richtigen Weise berechnen zu können, müfste man das Gesetz kennen, welches für die verschiedenen vorkommenden Geschwindigkeiten gilt. Ein solches Gesetz ist, wie ich schon oben erwähnt habe, von Maxwell aufgestellt, und dieses könnte man

vielleicht zur Berechnung der Mittelwerthe anwenden [1]). Ich möchte aber hier auf diesen Gegenstand nicht eingehen, weil dazu einige Bemerkungen über jenes Gesetz erforderlich wären, die hier zu weit führen würden; und ich glaube um so mehr davon absehen zu können, als der numerische Werth von ε noch so wenig bekannt ist, dafs eine genaue numerische Berechnung der Formeln, in welchen ε vorkommt, doch nicht möglich ist. Ich will mich daher zur Berechnung der Wärmeleitung damit begnügen, in der obigen Formel, welche unter Vernachlässigung der zufälligen Verschiedenheiten abgeleitet ist, einen Mittelwerth der Geschwindigkeit anzuwenden, welcher sich leicht finden läfst, und welcher, wenn er auch, streng genommen, nicht der richtige ist, doch bei der Unsicherheit, die über den Werth von ε noch herrscht, als genau genug betrachtet werden kann.

§. 27. Wir wollen nämlich für u denjenigen Mittelwerth anwenden, welcher dieselbe lebendige Kraft giebt, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten, und wel-

1) Ich mufs hierbei bemerken, dafs diese Rechnung nicht ganz so einfach seyn würde, wie es auf den ersten Blick vielleicht scheint. Es ist nämlich zu beachten, was auch im Obigen bei ähnlicher Gelegenheit schon zur Sprache gekommen ist, dafs der Mittelwerth einer Potenz von u nicht gleichbedeutend ist mit der entsprechenden Potenz des Mittelwerthes von u, und ebenso bei Potenzen anderer von u abhängiger Gröfsen oder bei Producten aus solchen Gröfsen. Betrachtet man nun z. B. folgende Reihe von Ausdrücken, bei welchen, wie früher, zur Bezeichnung der Mittelwerthe der wagerechte Strich angewandt ist:

$$\overline{u^2};\ (\overline{u})^2;\ \overline{au^2}+(1-a)(\overline{u})^2;\ \frac{\overline{u^{n+2}}}{\overline{u^n}}\ \text{etc},$$

so sieht man leicht, dafs sie für den Fall, wo alle vorkommenden Werthe von u gleich wären, die gemeinsame Form u^2 annehmen würden, während sie, wenn verschiedene Werthe von u vorkommen, nicht unter einander übereinstimmen. Wenn daher in irgend einer Formel, welche unter der Voraussetzung gleicher Werthe von u abgeleitet ist, u^2 vorkommt, so kann man nicht ohne Weiteres wissen, welchen der oben angedeuteten Mittelwerthe man dafür zu nehmen hat, sondern mufs, um darüber entscheiden zu können, die ganze Entwicklung der Formel verfolgen.

chen man erhält, wenn man aus den Quadraten der Geschwindigkeiten das arithmetische Mittel nimmt, und daraus die Quadratwurzel zieht.

In diesem Falle hat das Product $\frac{1}{2} kN_0 mu_0^2$ eine einfache Bedeutung. Es stellt nämlich die in einer Volumeinheit des Gases im Normalzustande enthaltene lebendige Kraft, oder die darin enthaltene Wärmemenge dar. Diese Wärme wird, wenn γ die specifische Wärme einer Volumeinheit des Gases bei constantem Volumen ist, durch γT_0, oder, wenn als Normaltemperatur T_0 der Gefrierpunkt genommen ist, angenähert durch $\gamma . 273$ ausgedrückt, und die Gleichung (XV) geht dadurch über in:

$$(57) \quad K = \tfrac{5}{12} \gamma u_0 \varepsilon,$$

und zwar wird durch Anwendung dieser Formel, wenn γ in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt ist, auch die Wärmeleitung in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt. Die Gröfse u_0 ergiebt sich aus der früher schon von mir aufgestellten Formel für die Bewegungsgeschwindigkeit der Molecüle [1]) folgendermafsen:

$$(58) \quad u_0 = \frac{485^m}{\sqrt{\sigma}},$$

worin σ das specifische Gewicht des betreffenden Gases, verglichen mit atmophärischer Luft, bedeutet. Dadurch geht die vorige Gleichung über in:

$$(XVII) \quad K = 202{,}1 \frac{\gamma}{\sqrt{\sigma}} \varepsilon.$$

Für die einfachen permanenten Gase, und für solche zusammengesetzte Gase, welche bei der Verbindung keine Volumenverminderung erlitten haben, hat die specifische Wärme γ denselben Werth, wie für die atmosphärische Luft, nämlich, wenn als Volumeneinheit ein Cubikmeter genommen wird, welcher 1,2932 Kil. atmosphärischer Luft im Normalzustande enthält:

$$(59) \quad \gamma = 0{,}1686 . 1{,}2932 = 0{,}21803.$$

Durch Anwendung dieses Werthes erhält man für die genannten Gase:

1) Diese Annalen Bd. C, S. 377.

$$(XVIII) \quad K = \frac{44{,}06}{\sqrt{\sigma}}\,\varepsilon.$$

Hieraus ergeben sich für die drei einfachen permanenten Gase und für die atmosphärische Luft, welche in Bezug auf die Wärmeleitung wie ein einfaches Gas zu behandeln ist, folgende Werthe von K:

für atmosph. Luft	$44{,}06\,.\,\varepsilon$
„ Sauerstoff	$41{,}90\,.\,\varepsilon$
„ Stickstoff	$44{,}71\,.\,\varepsilon$
„ Wasserstoff	$167{,}49\,.\,\varepsilon$.

Zur vollständigen numerischen Bestimmung dieser Werthe müfste noch der Factor ε bekannt seyn. Eine unmittelbare theoretische Berechnung dieser Gröfse nach den oben auseinander gesetzten Principien ist deshalb nicht möglich, weil dazu der Radius der Wirkungssphäre ϱ bekannt seyn müfste; man mufs daher zur Bestimmung von ε andere Data anwenden. Maxwell hat aus Angaben über die Reibung bewegter Luftmassen und über die Diffusion der Gase die mittlere Weglänge der Molecüle berechnet, und hat in beiden Fällen Zahlen gefunden, die nicht weit von

$$\frac{1}{400000} \text{ engl. Zoll oder } \frac{1}{16000000} \text{ Meter}$$

abweichen. Ohne mich hier über den Grad der Zuverlässigkeit dieser Zahl auszusprechen, glaube ich doch, dafs wir sie anwenden können, um einen ungefähren Begriff von der Art der Gröfsen, um die es sich handelt, zu bekommen. Durch Einsetzung dieses Werthes erhalten wir für atmosphärische Luft

$$(60) \quad K = \frac{44}{16000000} = \frac{11}{4000000}.$$

Diese Gröfse bedeutet die Wärmemenge, in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückt, welche während einer Sekunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter gehen würde, wenn $\frac{dt}{dx} = -1$ wäre, d. h. wenn in der Nähe der betrachteten Stelle die Temperatur nach der Richtung der Abscissenaxe in der Weise abnähme, dafs, wenn dieselbe Ab-

nahme auf einer gröfseren Strecke stattfände, auf der Länge von 1^m die Temperatur um 1° C. abnehmen würde.

§. 28. Um diese Wärmeleitung mit derjenigen der Metalle zu vergleichen, können wir ein Beobachtungsresultat von Peclet anwenden. Dieser hat durch Beobachtung der Wärmemenge, welche durch eine Bleiplatte ging, gefunden, dafs, wenn eine grofse Bleimasse in einen solchen Zustand versetzt würde, dafs auf der Strecke von 1^m die Temperatur um 1° C. abnähme, dann während einer Stunde durch eine Fläche von einem Quadratmeter 14 Wärmeeinheiten gehen würden[1]). Um diese Zahl mit der für Luft gefundenen zu vergleichen, müssen wir die letztere, da sie sich auf eine Sekunde als Zeiteinheit bezieht, mit der Anzahl der Sekunden, welche in einer Stunde enthalten sind, multipliciren, wodurch wir erhalten:

$$\frac{11.3600}{4000000} = \frac{1}{100}.$$

Diese Rechnung führt also zu einer Wärmeleitung, welche 1400 mal kleiner ist, als die des Bleis[2]).

Wenn der Grad der Genauigkeit dieser Zahl auch gering ist, so dafs sie nur als ein ungefährer Werth gelten kann, so wird man doch soviel dadurch als erwiesen ansehen können, dafs die Wärmeleitung, welche man aus der dieser Abhandlung zu Grunde liegenden Hypothese über die Molecularbewegungen der Gase theoretisch ableiten kann,

1) *Traité de la chaleur*, *V. I*, *p.* 391.

2) Maxwell hat ein ganz anderes Resultat gefunden, nämlich, dafs die Luft zehn Millionen mal schlechter leite, als Kupfer. Das beruht aber nur darauf, dafs in seiner numerischen Rechnung zwei Versehen vorkommen. Erstens wendet er statt der von Peclet gegebenen Zahlen, welche die Leitungsfähigkeit der Metalle in französischen Maafsen angeben, Zahlen an, die Rankine daraus für den Leitungswiderstand in englischen Maafsen berechnet hat, (*Manual of the Steam Engine*, *p.* 259). Diese Zahlen sind aber nicht ganz richtig, sondern sie müssen noch mit 0,4536, dem Verhältnifs von 1 engl. Pfd. zu 1 Kil., multiplicirt werden, um den Peclet'schen Zahlen zu entsprechen. Ferner hat Maxwell die Zahlen, welche sich auf eine Stunde als Zeiteinheit beziehen, so angewandt, als ob sie sich auf eine Sekunde bezögen.

viel geringer ist, als die der Metalle, ein Resultat, welches ganz der Erfahrung entspricht. Der Einwurf, diese Hypothese führe zu einer so schnellen Verbreitung der Wärme, dafs lokale Temperaturverschiedenheiten in der Gasmasse nicht möglich seyen, ist also vollständig ungegründet. Ja man kann hiernach sogar dieselbe Erscheinung, welche mit besonderem Nachdrucke gegen die Hypothese geltend gemacht wurde, als einen neuen Bestätigungsgrund für die Hypothese anführen.

§. 29. Die gefundenen Ausdrücke von K gestatten auch eine ungefähre Vergleichung verschiedener Gase unter einander in Bezug auf ihre Wärmeleitung.

In dem Ausdrucke (XVII) ist das specifische Gewicht σ hinlänglich bekannt, und die specifische Wärme γ läfst sich aus den Versuchen von Regnault angenähert berechnen. Betrachten wir insbesondere die einfachen und solche zusammengesetzte Gase, die bei der Verbindung keine Volumverminderung erlitten haben, so kann man bei diesen, wie schon gesagt, γ als gleich annehmen, und der Ausdruck für K nimmt dadurch die Form (XVIII) an, welche aufser einem Zahlenfactor nur den Bruch $\frac{\varepsilon}{\sqrt{\sigma}}$ enthält.

Die Gröfse ε, die mittlere Weglänge der Molecüle, braucht für verschiedene Gase nicht gleich zu seyn, und wir wissen nicht, wie die Weglängen bei verschiedenen Gasen sich unter einander verhalten. Indessen ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, dafs sie für leichtere Gase kleiner sey als für schwerere, denn sie ist dem Radius der Wirkungssphäre umgekehrt proportional, und man wird schwerlich den leichteren Molecülen gröfsere Wirkungssphären zuschreiben, als den schwereren. Wenn demnach ε für leichtere Gase nicht kleiner ist, so mufs der Bruch $\frac{\varepsilon}{\sqrt{\sigma}}$ und somit das Wärmeleitungsvermögen bei ihnen gröfser seyn, als bei schwereren Gasen.

Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den bisher bekannten Beobachtungsresultaten überein, und insbesondere

mit den Ergebnissen der schönen Untersuchung von Magnus, in welcher die Strömungen der Gase, welche bei den Versuchen von Dulong und Petit gleichzeitig mit der eigentlichen Wärmeleitung stattgefunden haben, vermieden sind. Aus diesen Versuchen ergiebt sich besonders auffällig, dafs das leichteste Gas, das Wasserstoffgas, bedeutend besser leitet als die übrigen Gase.

§. 30. Fassen wir zum Schlusse kurz die gewonnenen Resultate zusammen, so können wir dieselben folgendermafsen aussprechen.

1) Die Gase leiten die Wärme bedeutend schlechter, als die Metalle. Eine ungefähre numerische Rechnung, bei welcher der von Maxwell für die mittlere Weglänge der Molecüle berechnete Werth angewandt ist, ergiebt für die atmosphärische Luft in der Nähe des Gefrierpunktes ein Leitungsvermögen, welches 1400 mal kleiner ist, als das des Bleis.

2) Die Wärmeleitung ist von der Temperatur des Gases abhängig, und wächst mit der Temperatur in demselben Verhältnisse, wie die Schallgeschwindigkeit.

3) Die Wärmeleitung ist von dem Drucke, unter welchem das Gas steht, innerhalb gewisser Gränzen unabhängig.

4) Das Wärmeleitungsvermögen ist bei leichteren Gasen gröfser, als bei schwereren, und mufs daher insbesondere beim Wasserstoff bedeutend gröfser seyn, als bei allen anderen Gasen.

Zürich, October 1861.

II. *Maafsbestimmungen der elektromotorischen Kräfte; von W. Hankel.*

(Aus den Berichten der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften für 1861, vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Die Erklärung der Entstehung eines galvanischen Stromes setzt eine genaue Kenntnifs der sogenannten elektromotorischen Kräfte oder der durch die Berührung heterogener Leiter hervorgerufenen elektrischen Spannungen voraus. Leider fehlen aber bis jetzt ausgedehntere Untersuchungen, aus denen sich die betreffenden Zahlenwerthe mit Sicherheit entnehmen liefsen. Um diesen Mangel abzustellen, habe ich mich seit mehreren Jahren mit der Messung jener Spannungen beschäftigt, und die Versuche nicht blos auf die Berührung der festen Leiter untereinander, sondern auch auf das Verhalten der flüssigen Leiter gegen feste ausgedehnt.

Ich erlaube mir, der Königl. Gesellschaft heute einen Theil der hiebei gewonnenen Resultate, nämlich die Werthe der bei Berührung fester Leiter unter einander entstehenden Spannungen vorzulegen, indem ich mir vorbehalte, die auf das Verhalten der Flüssigkeiten bezüglichen Beobachtungen baldigst folgen zu lassen. Da jedoch die Zeit ein näheres Eingehen auf Einzelnes nicht gestattet, so begnüge ich mich hier mit einer Angabe des Inhaltes der Abhandlung im Allgemeinen.

Die vorliegende Abhandlung (die fünfte in der Reihe meiner elektrischen Untersuchungen) [1]) beginnt mit der Erläuterung des von mir zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte sowohl zwischen festen, als auch zwischen flüssigen Leitern angewandten Verfahrens. Zur Messung des gegenseitigen Verhaltens der festen Leiter bei Ausschlufs

1) Abgedruckt in den Abhandlungen der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften Bd. IX, S. 1 bis 52.

aller Flüssigkeiten vermag nur eine Condensatorvorrichtung zu führen, die sich auch ohne wesentliche Schwierigkeit so herstellen läfst, dafs die Beobachtungen jede gewünschte Sicherheit und Genauigkeit erhalten. Der von mir construirte Apparat bestand zunächst aus einer auf beiden Seiten ebengeschliffenen kreisförmigen Kupferplatte von 95^{mm} Durchmesser, die isolirt an drei Drähten hing und mittelst derselben ohne seitliches Schwanken vertical auf- und niederbewegt werden konnte. Gerade unter ihr war feststehend eine zweite Kupferplatte von gleicher Gröfse und Beschaffenheit angebracht, die je nach den Umständen mit der Erde leitend verbunden oder isolirt werden konnte; auf diese zweite Kupferplatte wurden die gleichfalls ebengeschliffenen Platten von 95^{mm} Durchmesser gelegt, deren elektrisches Verhalten oder deren Ort in der sogenannten Spannungsreihe bestimmt werden sollte. Beide Platten, die obere an den Drähten hängende und die unterhalb derselben hingelegte, wurden mittelst empfindlicher Wasserwaagen horizontal gestellt, wozu die oberen Befestigungspunkte der drei Drähte sowie der Träger der unteren Platte die geeigneten Vorrichtungen darboten; das Auf- und Abbewegen der oberen Platte störte ihre einmal hergestellte Horizontalität nicht. Durch eine besondere Einrichtung war es möglich die obere Platte der unteren auf jeden beliebig kleinen Abstand, dessen Gröfse durch ein seitwärts stehendes Mikroskop mit Ocularmikrometer gemessen werden konnte, zu nähern und in demselben festzuhalten. Sollten die infolge der Berührung von Flüssigkeiten mit Metallen erregten elektrischen Spannungen ermittelt werden, so ward an die Stelle der unteren Metallplatte die kreisförmige Oberfläche einer Flüssigkeit von gleichem Durchmesser mit den Platten gebracht. Die obere an den Drähten hängende Kupferplatte stand durch einen sehr feinen spiralförmig gewundenen Platindraht, der aber ihre Auf- und Abbewegung durchaus nicht behinderte, mit einem Mefsapparate für freie Elektricität in continuirlicher Verbindung.

Als solcher Mefsapparat diente das von mir construirte und bereits vor vielen Jahren beschriebene [1]) Elektrometer; dasselbe besteht im Allgemeinen aus einem Goldblättchen, das zwischen zwei isolirten und durch Mikrometerschrauben verstellbaren Messingscheiben hängt, denen von den Polen einer in ihrer Mitte zur Erde geleiteten und aus ungefähr 60 kleinen Elementen (Zink, Kupfer, Wasser) bestehenden Volta'schen Säule entgegengesetzte elektrische Spannungen ertheilt werden. Der Ausschlag, welchen das Goldblättchen zeigt, sobald ihm Elektricität mitgetheilt wird, kann durch ein mit Ocularmikrometer versehenes Mikroskop gemessen werden. Ein in die Verbindung der Säulenpole mit den Scheiben eingeschalteter Commutator macht es möglich, die Polarität in den Scheiben zu verwechseln; beim Umlegen desselben giebt das Goldblättchen den doppelten Ausschlag; durch wiederholtes Umlegen läfst sich dieser Ausschlag beliebig oft beobachten und die Messung zugleich von einer möglicherweise eingetretenen Aenderung in der ursprünglichen Lage des Goldblättchens befreien. Es hat mir zweckmäfsig geschienen, der vorliegenden Abhandlung einige Bemerkungen über die Justirung und Behandlung dieses Instrumentes beizufügen.

Das Verfahren zur Bestimmung des Ortes der verschiedenen Metalle in der Spannungsreihe bestand nun darin, dafs ich alle Metallplatten mit der oberen an den Drähten hängenden Kupferplatte verglich: sämmtliche Metallplatten wurden nämlich der Reihe nach auf die untere Kupferplatte gelegt, die obere Kupferplatte ihnen bis zu einem bestimmten Abstande (gewöhnlich $0{,}94^{mm}$) genähert, dann sowohl die obere als auch die untere Platte zur Erde abgeleitet, darauf die obere wieder isolirt und schliefslich bis auf 330^{mm} von der unteren entfernt. Die in der oberen Platte condensirt gewesene Elektricität verbreitete sich über die Pla-

1) Berichte der Gesellschaft für 1860, S. 71; Pogg. Ann. Bd. 84, S. 28; Abhandlungen der Gesellschaft Bd. V, S. 393.

tinspirale und das Goldblättchen des Elektrometers, an welchem die Spannung der mitgetheilten Elektricität in zuvor angedeuteter Weise gemessen werden konnte. Ich zeige in der Abhandlung, dafs eine einzige solche Messung, wobei z. B. die untere Platte aus Zink und die obere aus Kupfer besteht, nicht als ein Maafs für die Gröfse des Unterschiedes zwischen Zink und Kupfer in elektrischer Beziehung betrachtet werden darf; dafs wir dagegen bei sonst unveränderten Umständen vergleichbare Werthe für diese elektrischen Unterschiede erhalten, wenn wir die Differenzen je zweier Ausschläge nehmen, welche die Metalle, wenn sie der Reihe nach auf die untere Platte gelegt werden, bei dem zuvor beschriebenen Verfahren hervorrufen.

Die Spannungsverhältnisse sind je nach dem Zustande der Reinheit der Oberfläche sehr verschieden; ich habe deshalb dieselben sowohl für möglichst reine als auch für mehr oder weniger durch längeres Liegen an der Luft veränderte Oberflächen gemessen. Es hält sehr schwer, völlig reine Flächen zu erhalten; ich glaube, dafs es mir durch Scheuern mit Smirgelpapier von verschiedenen Feinheiten und kräftiges Abreiben mittelst eines leinenen Tuches gelungen ist, solche Flächen darzustellen; Flüssigkeiten sind beim Putzen unbedingt zu vermeiden.

Mit Uebergehen aller Einzelheiten der Messungen will ich nur noch zwei Tabellen mittheilen.

Die erste enthält die Spannungen, welche die in derselben genannten Metalle bei reinem Oberflächenzustande zeigen. Ich werde die beiden Metalle, deren Berührung die betreffende Spannung erzeugt, durch Nebeneinanderstellen ihrer chemischen Zeichen andeuten, und dabei stets dasjenige Metall, welches durch die Berührung mit dem andern Metalle positiv elektrisch wird, voranstellen. Dabei wird es aus practischen Rücksichten am zweckmäfsigsten seyn, die Spannung zwischen Zink und Kupfer, als Zn Cu = 1,00 zu setzen, und alle übrigen Spannungen in dieser Einheit auszudrücken.

Al Zn = 0,25 Zu Cu
Zn Sn = 0,23 »
Zn Cd = 0,24 »
Zn Pb = 0,44 »
Zn Sb = 0,69 »
Zn Bi = 0,72 »
Zn Hg = 0,81 »
Zn Fe = 0,84 »
Zn Cu = 1,00 »
Zn Au = 1,00 »
Zn Pd = 1,15 »
Zn Ag = 1,18 »
Zn C = 1,22 »
Zn Pt = 1,23 »

Die meisten Metalle wurden möglichst rein aus dem Handel genommen; das Silber war vollkommen chemisch rein, das Antimon durch Schmelzen mit Salpeter gereinigt. Die Goldplatte bestand aus einer galvanisch vergoldeten Kupferplatte, die Kohlenplatte (C) aus einem Stück Gascoke.

Aus den vorstehenden Werthen läfst sich unmittelbar eine sogenannte Spannungsreihe aufstellen; ich werde in derselben das Intervall zwischen Zink und Kupfer = 100 setzen, jedoch um negative Vorzeichen zu vermeiden, den Ort des Zinks durch 200, und folglich den des Kupfers durch 100 bezeichnen. Aufser der Stellung, welche die blanken Metalle einnehmen, füge ich dieser zweiten Tabelle auch noch die Stelle dieser Metalle nach kürzerem oder längerem Liegen an der Luft, sowie die Werthe für einige Legirungen bei.

Name des Metalles	Ort in der Spannungsreihe				Betrag der gröfsten beobachteten Veränderung
	unmittelbar nach dem Putzen	1 bis 2 Tage nach dem Putzen	4 bis 7 Tage nach dem Putzen	länger als 2 Monate nach dem Putzen	
Aluminium	225		165	140	85
Amalgam. Zink	200				
Zink . . .	200	188		157	43
Zinn . . .	177		164	152	25
Cadmium .	176		164	139	37
Blei . . .	156		135	151	21
Antimon .	131		121	113	18
Wismuth .	128	116	110	106	22
Neusilber .	125			105	20
Messing . .	122	110			
Quecksilber .	119	60			59
Eisen . .	116		100	95	21
Stahl . .	109			93	16
Gufseisen .	108			96	12
Kupfer . .	100		86		14
Gold . . .	100		81		19
Palladium .	85				
Silber . .	82		70	82	12
Coke . . .	78		78		
Platin . .	77				

Die merkwürdige Ortsveränderung, welche Blei und Silber zeigen, indem sie beim Aussetzen an die Luft erst sinken und später wieder steigen, scheint ihren Grund darin zu haben, dafs anfangs eine Oxydation und später eine Schwefelung der Oberfläche eingetreten ist.

III. *Notiz über phosphorisches Leuchten des Fleisches; von W. Hankel.*

(Aus d. Bericht d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch.)

Die bekannt gewordenen Fälle, wo ein phosphorisches Leuchten des Fleiches von Säugethieren beobachtet worden, scheinen nicht sehr zahlreich zu seyn. Einige wenige ältere Beobachtungen über diesen Gegenstand finden sich in dem

Werke über die Phosphorescenz der Körper von Placidus Heinrich (Bd. III, S. 382) und in Gmelin's Chemie (Bd. I, S. 180) zusammengestellt; diesen ist noch die im Jahre 1853 von Heller in Wien gemachte Mittheilung über Würste, welche im Finstern ein sehr helles, über ihre ganze Oberfläche ausgedehntes grünes Licht verbreiteten, hinzuzufügen. (Heller, Archiv für phys. u. pathol. Chemie u. Mikroskopie, Jahrg. 1853, Heft 1; Fechner, Centralblatt 1853, S. 807.) Es dürfte daher die folgende Notiz nicht ganz ohne Interesse seyn.

In der Mitte des Januar dieses Jahres war an einem Sonnabend von einem der gröfsten Fleischer Leipzigs gehacktes Rind- und Schweinefleisch gekauft worden. Die beiden Fleischarten, noch gesondert, aber, wenigstens das Schweinefleisch, mit Salz und Kümmel bereits vermengt, sollten am Sonntag zur Mahlzeit zubereitet werden. Als die Magd am Morgen die Schüssel mit dem Fleische aus der etwas dunklen Speisekammer herausnahm, fand sie den einen Theil des Fleiches leuchtend, worauf die Schüssel mit ihrem Inhalte mir übersandt wurde.

Eine sofort vorgenommnne Untersuchung ergab nun, dafs blos das Schweinefleisch, nicht aber das Rindfleisch leuchtete, und durch mikroskopische Beobachtungen wurde festgestellt, dafs weder Infusorien noch Kryptogamen an dem leuchtenden Fleische nachzuweisen waren. Das Fleisch erschien frisch und ohne fauligen Geruch; auch habe ich an diesem Tage keine Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde wahrgenommen, die vielmehr erst am Montag Abend, nachdem das Fleich am Sonntag mehrere Stunden lang in der warmen Stube gestanden hatte, sich zeigten.

Als nach Eintritt der Nacht die Untersuchung von Neuem begonnen wurde, hatte die Intensität des Leuchtens zugenommen, und schien während des Verbleibens in der warmen Stube im Laufe der nächsten Stunden noch beträchtlich zu wachsen. Das Licht war silberweifs, und sein Glanz so stark, dafs man in dem sonst völlig dunkeln Raume die in der Nähe des Fleisches liegenden Gegenstände deutlich

zu erkennen, und mit der Spitze einer Pincette einzelne besonders durch ihre Helligkeit ausgezeichnete Punkte zu fassen vermochte.

Ward mit einem Messer ein Theil der leuchtenden Masse hinweggenommen, so erschien die verletzte Stelle, je nach den Umständen, dunkel oder doch stets weniger leuchtend als die unverletzten Theile der Oberfläche; mit der Zeit verminderte sich der Unterschied und späterhin war die Stelle nicht mehr zu erkennen. Hiernach zeigten also vorzugsweise die an der Oberfläche in Berührung mit der Luft befindlichen Fleischmassen den leuchtenden Zustand.

Brachte man die stärkst leuchtenden Punkte mit der Pincette auf ein Stückchen Glas, so ergab die Untersuchung mit freiem Auge oder mittelst einer schwachen Lupe, dafs das Leuchten nicht von Muskeltheilen, sondern von kleinen schmierig aussehenden Massen ausging. Unter dem Mikroskope konnte im finstern Zimmer selbst bis zu vierhundertfacher Vergröfserung das Leuchten deutlich wahrgenommen werden. Begann man mit sehr schwachen Vergröfserungen, die man nach und nach verstärkte, so löste sich die ursprünglich beim Betrachten mit bloſsen Augen oder einer nur schwachen Lupe als gleichförmig erscheinende leuchtende Substanz in einzelne stärker leuchtende, auch wohl durch dunkle Stellen getrennte Massen auf.

Die Beobachtungen unter dem Mikroskope im Finstern haben grofse Schwierigkeit, indem das Auge oft nicht gehörig accomodirt ist und die richtige Stellung oberhalb des Oculars nicht leicht findet. Am besten stellt man das Object unter hinreichender Beleuchtung mittelst einer Lampe ein, und verkleinert und entfernt dann dieselbe, während das Auge seinen Ort über dem Oculare unverrückt zu behalten sucht. Durch geringes Verschieben des Objectes gelingt es meistens bald, die leuchtenden Theilchen ins Gesichtsfeld zu bringen. Sehr vortheilhaft ist bei diesen Versuchen das Gaslicht, dessen Helligkeit man allmählich so weit verringern kann, dafs das übrigbleibende kleine blaue Flämmchen durch sein aufserordentlich schwaches Licht

keinen störenden Einfluſs mehr auszuüben vermag. Das Fortbrennen der Flamme, dem Spiegel des Mikroskops gegenüber, gewährt aber die Füglichkeit, in jedem Augenblicke wieder etwas mehr Licht zu geben, wenn das Auge die richtige Stellung über dem Oculare verloren haben sollte.

Aller sorgfältigen Beobachtung ungeachtet zeigte sich auch an diesem Abend kein eigenthümliches thierisches oder pflänzliches Gebilde, von dem das Leuchten hätte herrühren können. Heller leitet das Leuchten thierischer Substanzen von einem Pilze her, den er mit dem Namen der *Sarcina noctiluca* bezeichnet. Da ich mir jedoch den betreffenden Jahrgang seines Archivs für physiologische und pathologische Chemie und Mikroskopie nicht zu verschaffen vermochte, und die Schlufsergebnisse, zu denen er gelangt, nur aus Fechner's Centralblatt für 1853 S. 1012 kenne, so weifs ich nicht, welche Formen er diesem Pilze beilegt, da er in diesen Schlufsergebnissen keine Beschreibung desselben giebt.

Deckte ich die leuchtende Fettmasse mit einem Deckglase zu, und drückte dasselbe fest auf, so zeigte sich die Masse unter dem Mikroskop nur noch am Rande, wo sie mit der Luft in Berührung stand, leuchtend; es schienen mir niemals besondere Theile zu seyn, von denen das Leuchten ausging, sondern eben die schmierigfettige Masse in ihrer Berührung mit der Luft.

Als ein Theil der leuchtenden Masse in einem Glase mit destillirtem Wasser von der Temperatur des Zimmers übergossen wurde, erschien nach einer halben Stunde das Leuchten nicht merklich geändert. Selbstverständlich ist jedoch eine genaue Angabe unmöglich, indem sich eine scharfe Vergleichung auf so lange Zeit hin nicht ausführen läfst. Nach $\frac{5}{4}$ Stunden war bereits eine deutliche Abnahme in der Intensität des Lichtes eingetreten; nach $2\frac{1}{2}$ Stunde fand ich die Masse immer noch leuchtend, wenn auch beträchtlich schwächer. Das Wasser nahm von der leuchtenden Substanz Nichts auf, leuchtete selbst nicht.

Mit Olivenöl übergossen zeigte sich nach 10 Minuten keine merkliche Abnahme des Leuchtens, die auch nach ½ Stunde noch nicht deutlich hervortrat. Nach ¾ Stunden dagegen war die Intensität offenbar etwas geringer; nach 2 Stunden fand ich das Fleisch immer noch ziemlich stark leuchtend; am nächsten Abend jedoch, bis wohin das Fleisch vom Oele bedeckt zwischen den Doppelfenstern des Zimmmers gestanden hatte, war jede Spur eines Leuchtens verschwunden. Ebenso wie das Wasser nahm das Oel von der leuchtenden Substanz Nichts auf und leuchtete auch an seiner Oberfläche nicht.

Während Wasser und Oel die leuchtende Eigenschaft des Fleiches nur langsam vernichteten, geschah dieſs viel schneller durch Aether, Alkohol und Kalilösung.

Wurde ein Theil der leuchtenden Masse mit Aether übergossen, so begann das Leuchten sofort abzunehmen, war nach einer halben Minute noch mäſsig stark, dagegen nach 3 bis 4 Minuten vollständig verschwunden.

Aehnlich verhielt sich das Fleisch gegen absoluten Alkohol.

In verdünnter Kalilösung verschwand das Leuchten sehr schnell; in concentrirter sofort bei der Berührung mit dieser Flüssigkeit.

Das Temperaturintervall, innerhalb dessen der Proceſs des Leuchtens eintritt, ist beschränkt; während ihn mäſsige Wärme erhöht, wird er durch Kälte und höhere Temperaturen vernichtet.

Auf den Boden eines kleinen Trinkglases wurde ein Theil der leuchtenden Fleischmasse gebracht und dort seitlich mäſsig angedrückt, so daſs das Glas umgestülpt und das Leuchten durch den Boden beobachtet werden konnte; das Glas wurde dann mit der Oeffnung nach unten auf einen Teller gestellt und mit Eis und Schnee umgeben, die aber nicht mit der Fleischmasse in Berührung kamen. Bereits nach 7 Minuten war das Leuchten kaum noch wahrnehmbar, wozu freilich auch das Beschlagen des Glases einen Theil beitragen mochte. Als die Herren Prof. E. H.

Weber und Bacc. med. Kohlschütter das leuchtende Fleisch unmittelbar auf Schnee legten und daselbst längere Zeit liegen liefsen, dauerte das Leuchten auf beiden Seiten und namentlich auch auf der Seite fort, die dem Schnee unmittelbar zugekehrt war. Unter Wasser und Oel, bei einer Temperatur von + 9° R., sahen sie das Leuchten fortdauern.

Wurde das Fleisch von dem kälteren Vorsaal, wo es am Tage gestanden, in die geheizte Stube gebracht, so erschien das Licht, wie schon bemerkt, nach und nach lebhafter. Dagegen reichte schon eine Temperatur, die wahrscheinlich noch nicht einmal 30° R. zu betragen braucht, hin, um das Leuchten aufhören zu lassen. Als ein etwas leuchtendes Fleisch enthaltendes kleines Becherglas in Wasser von 42° R. getaucht wurde, war alles Licht verschwunden, als ein mit seiner Kugel in das Fleisch eingedrücktes Thermometer 32° zeigte; man darf wohl annehmen, dafs die Temperatur der Oberfläche des Fleisches noch geringer war. Bei einem spätern Versuche wo ein dünnes Streifchen leuchtendes Fischfleisch an die Seitenwand eines Probirgläschens gelegt, und letzteres nach Verschlufs mittelst eines Korkes unter warmes Wasser getaucht wurde, erlosch das Licht schon, wenn das Wasser kaum eine Temperatur von 30° R. besafs, trat aber nach dem Erkalten wieder ein. Hr. Prof. E. H. Weber und Hr. Baccalaureus E. Kohlschütter erhielten bei den von ihnen mit demselben Fleische gemeinschaftlich angestellten Versuchen dasselbe Resultat, als es 5 Minuten lang in einer von beiden übereinandergelegten Händen gebildeten Höhle gelegen hatte. Als ich das leuchtende Schweinefleisch mit Wasser von 32° R. unmittelbar übergofs, so verschwand das Leuchten in weniger als einer halben Stunde; mit Wasser von 45° übergossen, ward die Substanz augenblicklich dunkel. Die HH. Weber und Kohlschütter sahen Fleisch, dessen Licht durch Eintauchen in Wasser oder Oel von 29° R. fast augenblicklich erloschen war, an der Luft allmählich wieder leuchtend werden; indessen erreichte die Intensität des Lichts

in einer halben Stunde nicht ganz den früheren Grad. Hatte dagegen das Fleisch durch Benetzen mit Alkohol seine leuchtende Eigenschaft verloren, so erhielt es dieselbe auch nach dem Abspülen mit Wasser nicht wieder.

Durch das öftere und länger andauernde Aufbewahren des gehackten Schweinefleiches im warmen Zimmer trat sehr bald eine starke Fäulnifs ein, die aber, wie auch sonst bekannt, den Lichtentwicklungsvorgang nicht verstärkte: derselbe nahm mit ihrem Eintreten ab. Noch nach acht Tagen, wo ich das Fleisch endlich der starken Fäulnifs wegen fortwerfen mufste, habe ich leuchtende Massen darin wahrgenommen.

Das neben dem leuchtenden Schweinefleische liegende gehackte magere Rindfleich ward von dem ersteren nicht angesteckt, sondern blieb fortwährend dunkel.

Zur Fortsetzung der Untersuchung suchte ich mir einen leuchtenden Fisch zu verschaffen, den ich auch bald in einer Sendung frischer Dorsche auffand.

Wurde ein Stück leuchtendes Fischfleisch unter das Mikroskop gebracht, so erschien die ganze Masse leuchtend; es waren nicht blofs einzelne leuchtende Partien, wie beim Schweinefleisch, wo dieselben wahrscheinlich auch nur durch die Vertheilung des Fettes beim Hacken getrennt worden waren. Legte man ein Stück Haut auf den Objectträger, so konnte man im eigenen Lichte desselben deutlich die kleinen dunkelbraunen strahligen Flecke erkennen. Beim ersten Anblick nahm es sich so aus, als ob das Fleisch in seiner ganzen Masse leuchtete; wie weit jedoch in Wirklichkeit der Lichtprocefs ins Innere des Fleiches eingedrungen, dürfte bei dem starken Durchscheinen der Masse nicht leicht zu entscheiden seyn.

Einzelne Punkte an der Hautfläche und besonders auf dem silberfarbenen Peritonaeum der Bauchhöhle (ich hatte den Fisch der Länge nach gespalten) leuchteten vorzugsweise hell; unter das Mikroskop gebracht liefs sich aber in der schleimigfettigen Masse nichts Eigenthümliches auffinden.

Ward ein Stück in seiner ganzen Ausdehnung leuchtendes Fischfleisch, das einen sehr stark leuchtenden Punkt enthielt, auf einem kleinen Uhrglase unter den kaum $1\frac{1}{2}$ Cubikzoll haltenden Recipienten einer Luftpumpe gesetzt, so nahm beim Evacuiren die Lichtintensität ab, verschwand aber selbst bei Verdünnung bis auf 2 oder 3^{mm} Druck und nach längerer Dauer derselben nicht ganz, während Hulme (Gilb. Ann. Bd. 12, S. 308) unter ähnlichen Verhältnissen ein gänzliches Verlöschen beobachtet zu haben angiebt. Namentlich wurde der stark leuchtende Punkt sehr geschwächt, so dafs sein Ort auf der mattglimmenden Fläche wenig erkennbar war. Bei raschem Zutritte der Luft blitzte er plötzlich wieder auf, und auch die übrige Masse erhielt gleichzeitig ihre frühere Lichtstärke wieder.

Dagegen erlosch das Licht vollständig, wenn der Recipient zur Entfernung alles Sauerstoffs mehre Male mit reiner Kohlensäure gefüllt und leergepumpt wurde; aber auch jetzt verschwand das Licht nicht sogleich beim Auspumpen, sondern erst nach einiger Zeit. Beim Zulassen von atmosphärischer Luft trat sofort der frühere Lichtglanz wieder auf.

Wurde aber unter einer Glasglocke neben einem Stücke leuchtenden Fleisches etwas Schwefel verbrannt, so war nach dem Klarwerden des Inhalts der Glocke jede Spur des Leuchtens vernichtet, und auch auf Zutritt von atmosphärischer Luft blieb Alles finster.

Die Versuche über das Verhalten des leuchtenden Fleisches in luftverdünntem Raume zeigen, dafs keine grofse Sauerstoffmenge nöthig ist, um ein starkes Leuchten hervortreten zu lassen. Konnte ich also auch das Resultat voraussehen, so glaubte ich dennoch den Versuch ausführen und das Fleisch der directen Wirkung des Sauerstoffs aussetzen zu müssen, namentlich da Heller unter seinen Resultaten (Fechner's Centralblatt 1853, S. 1013) anführt, dafs reiner Sauerstoff das Licht verstärke. Bei vergleichenden Versuchen mit zwei nahe gleichstark leuchtenden Fleischmassen, von denen die eine in der Luft liegen blieb, die andere aber unter eine Glocke gebracht wurde, in welche

mittelst eines Aspirators reiner Sauerstoff gesogen werden konnte, zeigte sich in der Lichtintensität des unter der Glocke befindlichen Stückes auch nach reichlichem Zuflusse von Sauerstoff keine Zunahme. Man mufs sich bei diesem Versuche sehr hüten, durch verschiedene Theile der Glocke zu blicken, weil diese möglicherweise das Licht ungleich schwächen.

Zur Beantwortung der Frage, ob nicht vielleicht ein ozonisirter Sauerstoff das Leuchten des Fleisches vermehren würde, leitete ich den Sauerstoff, bevor er in die Glocke trat, unter welcher das Fleisch lag, durch einen Ozonapparat. Derselbe bestand aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren, zwischen denen der Sauerstoff hindurch geleitet wurde; die äufsere Röhre war auf ihrer äufsern, die innere auf ihrer inneren Fläche mit Stanniol belegt, und beide Belegungen standen mit den beiden Enden der Inductionsspirale eines sehr kräftigen Inductionsapparates in Verbindung, so dafs das Gas stark ozonisirt ward. Aber auch jetzt zeigte sich das Leuchten des Fleisches nicht vermehrt.

Ein Versuch, mittelst des leuchtenden gehackten Schweinefleisches den Inhalt einer frischen Bratwurst in gleichen Zustand zu versetzen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen gelang es, ein einige Millimeter dickes Stück Schweinefleaum (Fett aus dem Gekröse), das 2 bis 3 Stunden in schwachem Salzwasser gelegen hatte, durch Aufstreichen der leuchtenden Fischmasse ebenfalls zum starken Leuchten zu bringen, während andere umliegende, ganz ähnlich behandelte Stücke den Zustand nicht annahmen. Das leuchtende Fettstück sah im Dunkeln porcellanartig durchscheinend aus; das Leuchten schien ebenso wie beim Fischfleische sich auch in eine gewisse Tiefe der Masse zu erstrecken.

Die vorstehenden Versuche griffen infolge des häufigen meist plötzlichen Wechsels von fast absoluter Dunkelheit und sehr hellem Lichte die Augen stark an; ich habe mich dadurch genöthigt gesehen, die Untersuchung einstweilen zu unterbrechen, beabsichtige jedoch, dieselbe sobald als möglich wieder aufzunehmen.

IV. *Ueber die durch Temperaturverschiedenheit sich berührender Körper verursachten Töne; von C. Sondhauſs.*

Bei dem Interesse, welches gegenwärtig dem Studium der Wärme-Erscheinung gewidmet wird, dürfte es nicht unangemessen seyn, den bekannten alten Versuch mit dem Trevelyan-Instrumente wieder einmal einer nähern Betrachtung zu unterwerfen; denn obgleich nach den von Trevelyan und Anderen angestellten umfangreichen Versuchen und der von Faraday gegebenen Erklärung des Phänomens, vorzüglich aber nach A. Seebeck's scharfsinniger und lichtvoller Arbeit: »Ueber die Erzeugung von Tönen mittelst Wärme«[1]) die Acten über den Gegenstand geschlossen zu seyn scheinen, so bieten sich bei der sorgfältigen Betrachtung der interessanten Erscheinung noch manche Bemerkungen über noch nicht bekannte oder hinreichend hervorgehobene Eigenthümlichkeiten derselben dar, und bleibt noch manche Frage, z. B. die nach der Temperatur der durch Wärme in Schwingung versetzten oder erhaltenen Körper, zu beantworten. Dafs keiner der bisherigen Beobachter ein Thermometer an den erhitzten schwingenden Körper gehalten hat, ist eigentlich auffallend, da doch in einzelnen Fällen bemerkt worden ist, dafs die zum Gelingen des Versuchs erforderliche Temperatur-Erhöhung gar nicht so bedeutend ist, als man gewöhnlich meint.

Die letzte Arbeit, durch welche unsere Kenntnifs des betrachteten Gegenstandes vermehrt worden ist, verdanken wir John Tyndall. Seine im Jahre 1854 veröffentlichte Abhandlung: »Ueber die durch Berührung ungleich warmer Körper hervorgebrachten Erzitterungen und Töne«[2]) enthält als Einleitung eine Geschichte des Trevelyan-Versu-

1) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie. Bd. 51, S. 1. 1840.
2) Aus den *Philosoph. Transact.* für 1854 mitgetheilt in Pogg. Ann. Bd. 92, S. 613. 1855.

ches. Ich erwähne, auf die Quellen verweisend [1]), in Kürze nur die Thatsache, dafs die Entdeckung der besprochenen Erscheinung zuerst in Deutschland im Jahre 1805 von dem Hüttenverwalter Schwarz auf der Seigerhütte zu Hettstädt im Mansfeld'schen Bergbezirk zufällig gemacht worden ist, und dafs im Jahre 1829 in England A. Trevelyan, ohne von der in Deutschland gemachten Entdeckung zu wissen, dieselbe Erscheinung ebenfalls zufällig bemerkte. Schwarz hatte eine eben erstarrte, noch heifse Silberscheibe auf einen Amboís, Trevelyan ein zu heifses Eisen, womit er Pech ausstreichen wollte, unterdefs zur Abkühlung auf einen Bleiblock gelegt. Beide bemerkten den durch die Erzitterungen des heifsen Metalles erzeugten Ton. Trevelyan hat dem zitternden heifsen Körper, welchen ich wie die früheren Beobachter »Wieger« nennen will, eine zweckmäfsige prismatische Gestalt gegeben, und dadurch und durch die von ihm zur Erklärung der Erscheinung angestellten Versuche Veranlassung gegeben, den einfachen Apparat nach seinem Namen »Trevelyan-Instrument« zu nennen.

Meine Versuche waren anfänglich vorzüglich darauf gerichtet, zu ermitteln, ob bei dieser oder jener Combination von verschiedenen Körpern der Trevelyan-Versuch gelinge, und ich bemühte mich namentlich die Reihenfolge zu finden, in welcher die als Unterlage oder Träger brauchbaren Körper zur Hervorrufung der Erscheinung mit Wiegern aus verschiedenen Metallen mehr oder weniger geeignet sind. Ich überzeugte mich, dafs bei dieser Vergleichung ohne Anwendung des Thermometers kein zuverlässiges Resultat zu erlangen sey, und suchte daher den Apparat so einzurichten, dafs der Versuch bei möglichst niedriger Temperatur gelänge und dafs während desselben die Temperatur des erwärmten Wiegers bestimmt werden könnte. Ich verkenne die Mängel der in dem Folgenden beschriebenen Einrichtung nicht, mufste mich aber mit derselben behelfen,

1) Gilbert's Annalen der Physik Bd. 22, S. 323 und Pogg. Ann. Bd. 24, S. 466.

und hoffe, dafs die von mir gefundenen Resultate dennoch einigen Werth haben werden. Genauer und entscheidender könnte zwar die Temperatur-Differenz zwischen dem Wieger und dem Träger desselben durch die Anwendung von thermo-elektrischen Ketten bestimmt werden; der Apparat würde aber dadurch zu complicirt und die Versuche müfsten, wie mir scheint, überaus zeitraubend werden.

1. Beschreibung des Apparates.

Ich habe die dem Wieger von den früheren Beobachtern gegebene Gestalt zweckmäfsig gefunden und dieselbe bei der Einrichtung meines Apparates beibehalten. Meine Wieger sind aber kleiner und niedriger als die gebräuchlichen und haben auf der untern convexen Seite eine nur sehr flache $\frac{3}{5}$ bis 4 Millimeter breite Längsfurche. Die durch diese Furche mit den benachbarten Flächen gebildeten Kanten sind nicht scharf, sondern durch eine nicht ganz ein Millimeter breite Fläche gebrochen. Diese kleinen Flächen haben sich übrigens durch das oftmalige Putzen des Wiegers etwas abgerundet, ohne dafs der Apparat weniger brauchbar geworden ist. Fig. 1, Taf. I stellt den Querschnitt der am meisten gebrauchten aus verschiedenen Metallen verfertigten Wieger vor; Fig. 2 giebt eine vollständige Ansicht derselben. Die Breite der oberen Fläche ab beträgt 28 Millimeter, die Höhe cd 11 Millimeter, die Länge bf 65 Millimeter. Ein ähnlicher, etwas gröfserer, kupferner Wieger ist 30 Millimeter breit, 12,8 Millimeter hoch und 76 Millimeter lang. Ein noch gröfserer eiserner Wieger von 92 Millimeter Länge, 40 Millimeter Breite und 17 Millimeter Höhe, welcher zur Probe angefertigt worden ist, wurde seiner Unbequemlichkeit wegen bald bei Seite gelegt. Als Griff habe ich nicht, wie gewöhnlich, einen langen hölzernen Stiel an den Metallkörper befestigt, sondern einen etwa 9 Centimeter langen eisernen Draht g (Fig. 2) ungefähr in der Gegend des Schwerpunkts der einen Endfläche eingeschraubt und mit einem kleinen, leichten hölzernen Griffe versehen.

Um dem Apparate eine gröfsere Empfindlichkeit zu geben

und die Temperaturbestimmung möglich zu machen, wurden mit den Wiegern noch folgende Vorrichtungen verbunden. In die obere Fläche *ab* des Wiegers wurden auf der Mittellinie in der respectiven Entfernung von 14 und 37 Millimetern von der vordern Kante zwei Löcher, *i* und *k* (Fig. 2), gebohrt und mit Schraubengewinden versehen. Zwei eben solche Löcher *l* wurden an den Seitenflächen *bf* angebracht. Diese Löcher dienen zur Befestigung von Schwingkolben, welche in 4 Millimeter dicken Eisendrähten bestehen, auf welchen sich kleine durchbohrte Messingkugeln mit Klemmschrauben in verschiedener Entfernung von den Befestigungspunkten fest einstellen lassen. Ich will den auf der obern Fläche in eins der Löcher eingeschraubten Draht, welcher den Schwerpunkt des Wiegers hebt und die Schwingungen weiter und langsamer macht, also gewissermafsen eine Vergröfserung der Höhe des Wiegers bewirkt, das aufrechte Pendel, und die an der Seite des Wiegers befestigten horizontalen Drähte, welche die Schwingungen langsamer machen, ohne den Schwerpunkt des Apparats erheblich zu verändern, und welche eine Erweiterung des Wiegers in der Breite ersetzen, die Schwingkolben nennen, und den Wieger ohne diese Vorrichtungen als nicht armirt bezeichnen. Fig. 3 stellt einen mit dem aufrechten Pendel und mit den beiden horizontalen Schwingkolben armirten Wieger vor. Das aufrechte Pendel ist 79 Millimeter, die beiden Schwingkolben sind 48 Millimeter lang, das Schraubengewinde abgerechnet. Die an den Drähten befindlichen Kugeln haben einen Durchmesser von 11 Millimetern und wiegen mit der Klemmschraube 12,9 Grm. Ich habe aufser diesen Kugeln noch ein Paar gröfsere in einigen Fällen angewendet, welche genau doppelt so schwer sind als die kleineren.

Die obere Fläche des Wiegers ist mit zwei Schrauben-Löchern versehen, um auf ihr aufser dem aufrechten Pendel noch ein cylindrisches Gefäfs *k* (Fig. 4) von Eisenblech, 19 Millimeter hoch und 22 Millimeter weit, mittelst einer Schraube befestigen zu können. Die untere Fläche des

Cylinders ist eben und wird beim Aufschrauben fest an die Fläche des Wiegers angepreſst, damit die Mittheilung der Wärme von dem erhitzten Wieger an das Gefäſs möglichst erleichtert werde. Da durch eine in das Gefäſs gegossene Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, Oel, oder Wasser, und durch ein in dieselbe getauchtes Thermometer die Schwingungen des Wiegers nicht gestört werden, so läſst sich bei gehöriger Vorsicht mit dem Thermometer die Temperatur der Flüssigkeit bestimmen und davon auf die Temperatur des Wiegers schlieſsen [1]).

Ein im Uebrigen den oben beschriebenen kleineren Wiegern fast gleicher Wieger aus Eisen hat die Einrichtung, daſs an der untern Ecke der vorderen Endfläche eine Lücke ausgefeilt ist, in welche passende Einsatzstücke aus verschiedener Substanz mit zwei Schrauben hinreichend befestigt werden können. Fig. 5 stellt diese Einrichtung dar. Ein auf diese Weise zusammengesetzter Wieger verhält sich, so weit ich nach meinen bisherigen Versuchen urtheilen kann, wie ein Wieger aus der Substanz des Einsatzstücks und macht Versuche mit Körpern möglich, welche zu soliden Wiegern zu verarbeiten zu kostspielig oder aus andern Gründen unzweckmäſsig wäre. Ich habe z. B., um diesen Versuch hier schon anzuführen, ein passendes Einsatzstück aus Graphit geschnitten und mich überzeugt, daſs der Wieger, mit dem Graphitende auf Blei, Steinsalz oder Zinn gelegt oder erhitzt, in Schwingung geräth und anhal-

1) Diese Einrichtung giebt auch Gelegenheit zu einem hübschen Collegien-Versuche. Füllt man das cylindrische Gefäſs mit Quecksilber oder Wasser und setzt den erhitzten Wieger in Schwingung, so zeigen sich im Augenblicke, wo der Ton entsteht, auf der Oberfläche schöne, deutliche Wellenkreise; ändert sich der Ton, so ändert sich in demselben Augenblick auch das Wellensystem, und zwar entstehen mehr und schmälere Ringe, wenn der Ton höher wird. Diese Ringsysteme haben, dem Ansehen nach, oft groſse Aehnlichkeit mit den entoptischen Bildern, welche manche Krystalle im polarisirten Lichte geben. Gieſst man auf die Wasserfläche, welche die Ringe gezeigt hat, einige Tropfen Oel, so werden die Wellenringe flacher und sind oft kaum merklich. Ein Nachweis im Kleinen von der bekannten Wellen beruhigenden Eigenschaft des Oels.

tende, ganz deutliche Töne erzeugt. Tyndall hat schon nachgewiesen, dafs heifse metallische Wieger auf Bergkrystall, Flufsspath, Steinsalz und vielen andern nicht metallischen Mineralien tönen; es steht nunmehr nach dem eben erwähnten Versuche fest, dafs beide Körper unmetallisch seyn können, da erhitzter Graphit auf Steinsalz tönt.

Der übrige Theil des Apparats und die Zusammenstellung desselben ist in Fig. 6, Taf. I abgebildet. Auf einem 26 Centimeter langen und 11 Centimeter breiten Brette *AB* ist der massive hölzerne Cylinder *C* von 9,5 Centimeter Höhe und Durchmesser befestigt. Dieser Cylinder dient als solider Träger für eine kreisförmige Marmorplatte *DE*, welche in der Mitte durchbohrt ist, um eine an dem Holz-Cylinder befestigte Axe gedreht und mit der Schraubenmutter *F* an die Unterlage gepreſst und festgestellt werden kann. Auf die obere Fläche solcher Marmorplatten, deren ich drei habe, von 10,2 bis 10,5 Centimeter Durchmesser und 1,6 bis 1,9 Centimeter Dicke, werden am Rande rings herum die Körper, welche mit dem heifsen Wieger untersucht werden sollen, mit Siegellack gekittet. Diese Befestigungsweise hat sich bewährt; denn es sind die Versuche nur in einem Falle, wo eine möglichst grofse Hitze lange Zeit angewendet wurde, um einen Erfolg zu erzwingen, durch das Weichwerden des Kitts unterbrochen worden. Ein anderes Befestigungsmittel bietet noch der kleine stählerne Schraubstock *I* dar, welcher hauptsächlich zum Festhalten von als Träger anzuwendenden Drähten und dünnen Blechen bestimmt ist.

2. Verfahren bei den Versuchen im Allgemeinen.

Der Wieger wird bei den Versuchen mit seinem vorderen Ende auf die zu untersuchende Unterlage gelegt und hinten an seinem Drahtstiel durch das auf dem Brette *AB* verschiebbare und mittelst einer Klemmschraube hoch und niedrig zu stellende Stativ *GH* unterstützt. Eine unter dem Wieger gestellte einfach gläserne Spirituslampe liefert die zu den Versuchen ausreichende Hitze. Soll mit dem Ver-

suche die Bestimmung der Temperatur des Wiegers verbunden werden, so wird das Thermometer L, welches an dem verschiebbaren horizontalen Arme des hinter dem Apparate stehenden Stativs MN frei herabhängt, senkrecht über das auf den Wieger geschraubte und mit der die Wärme leitenden Flüssigkeit gefüllte Gefäfs gestellt und mit seinem beweglichen Träger herabgelassen, bis die Kugel in die Flüssigkeit taucht. Der Wieger oscillirt bei dieser Einrichtung so ruhig und sicher, dafs das Thermometer nicht im mindesten gefährdet ist, wenn man nur bei dem ersten Anstofse, durch welchen man den Apparat in Schwingung versetzt, mit der gehörigen Vorsicht verfährt. Ich habe noch zu bemerken, dafs ich, um die Leitung der Wärme von dem Wieger nach dem Thermometer zu vermitteln, Wasser oder Oel, je nachdem die zu bestimmende Temperatur unter oder über 80° R. war, anwendete, weil Quecksilber, abgesehen von der gröfseren Belastung des Wiegers, den Uebelstand herbeiführte, dafs die Kugel des frei herabhängenden Thermometers wegen der Convexität der Quecksilberoberfläche in dem cylindrischen Gefäfse nicht in der Mitte des Gefäfses schweben blieb, sondern sich an den Rand des mit dem Wieger oscillirenden Gefäfses anlegte und die Oscillationen störte.

Die Temperaturbestimmung wurde bei den Versuchen auf folgende Weise ausgeführt. Nachdem der Apparat, wie oben angegeben, zusammengestellt war, wurde der Wieger durch die untergestellte Lampe allmählich erwärmt. Während der allmählichen Steigerung der Temperatur müssen dem Wieger in kleinen Intervallen vorsichtige Anstöfse gegeben werden, um zu ermitteln, ob die Erwärmung zur Hervorrufung der Erscheinung ausreiche. Ich habe zu diesem Zwecke dem Wieger mit einer kleinen Pincette oder einem dünnen Bleistifte ab und zu leichte Schläge gegeben. Wenn die zum Eintritt der Erscheinung erforderliche Temperatur beinahe vorhanden ist, zeigen sich vor den anhaltenden Oscillationen in der Regel zuerst Anklänge, gewissermafsen die ersten noch mifsglückenden Versuche des

Wiegers sich in Schwingung zu setzen. Wenn man die Anstöfse dem Wieger mit mehr Geschicklichkeit oder Glück giebt, so gelingt es in dem einen Falle unter übrigens scheinbar gleichen Umständen früher und bei einer weniger hohen Temperatur die dauernden Schwingungen zu erhalten als in dem andern. Ist der Wieger in anhaltende Schwingungen versetzt, so wird die Lampe weggenommen und die Temperatur beobachtet. Das Thermometer steigt noch einige Zeit, weil die Hitze sich nur allmählich nach dem cylindrischen Gefäfse verbreitet und durch die Flüssigkeit in demselben auf das Thermometer wirkt. Wenn das Thermometer zu fallen anfängt, wird die Temperatur notirt und die Beobachtung fortgesetzt, bis der Wieger sich so weit abgekühlt hat, dafs er durch kleine Anstöfse nicht mehr in dauernde Schwingungen zu versetzen ist. Manchmal tönt der Apparat in einem Zuge so lange, dafs er nach dem Aufhören des Tons durch die sorgfältigste Behandlung nicht mehr zum Oscilliren gebracht werden kann; gewöhlich treten aber, auch wenn der Wieger noch hinreichend heifs ist, ab und zu Unterbrechungen des Tones ein, die zum Theil die Folge von äufseren Störungen sind, z. B. durch einen unbedeutenden Stofs an den Experimentirtisch, oder durch Zuschlagen einer Thür herbeigeführt werden können, zum Theil aber einen innern, in dem Verlaufe der Erscheinung liegenden Grund haben müssen. Solche Unterbrechungen kündigen sich in der Regel durch eine Aenderung des Tons an. Ist man dann nach dem Aufhören des Tons gleich bei der Hand, dem Wieger einen leichten Anstofs zu geben, so tritt die Erscheinung sofort wieder ein, in der Regel schon in Folge der leichtesten Berührung; zögert man dagegen mit der dem Wieger zu gebenden Hülfe, so ist die neue Anregung schwieriger und manchmal sogar vergeblich, wenn die Temperatur schon bis nahe an die Gränze des Erfolgs herabgesunken ist. Manchmal ist es innerhalb der Temperaturgränzen, wo der Versuch noch gelingt, umständlich und nur durch besondere Sorgfalt möglich, den Wieger

wieder zum Oscilliren zu bringen; und dennoch tönt dann derselbe noch längere Zeit und bei niedrigerer Temperatur.

Das für mich wichtigste Resultat eines solchen Versuchs war immer die Bestimmung der niedrigsten Temperatur, bei welcher der Wieger noch entschieden und anhaltend oscillirte. Es wurde daher auf dieselbe die gröfste Sorgfalt verwendet und insbesondere darauf geachtet, das Nachschwingen des Wiegers in Folge der gegebenen Anstöfse von den anhaltenden Schwingungen sicher zu unterscheiden. Es gehört nach meinen Versuchen eine höhere Temperatur dazu, um den Wieger in anhaltende Schwingungen zu versetzen, als um ihn darin zu erhalten und durch zweckmäfsige Anstöfse von neuem anzuregen; diese Temperatur liefs sich aber bei meiner Einrichtung nicht bestimmen, da das Thermometer die Temperatur des Wiegers erst allmählich annimmt. Aufserdem zeigte die mehrmalige Wiederholung der Versuche, welche mit denselben Apparaten und unter denselben Umständen angestellt wurden, dafs die Temperatur, bei welcher sich derselbe Wieger auf derselben Unterlage zuerst in Schwingung versetzen läfst, nicht immer dieselbe war. Im Uebrigen stimmten die Versuche, die mit denselben Apparaten wiederholt angestellt wurden, so weit überein, dafs die Temperatur, welche das Thermometer beim gänzlichen Aufhören der Oscillationen angab, nur um wenige Grade differirte. Gewöhnlich gelang es bei unmittelbar auf einander folgenden Wiederholungen desselben Versuchs, den Ton bei einer etwas niedriegern Temperatur als vorher zu erhalten. Vorgekommene gröfsere Abweichungen rührten von Mängeln des Apparats und andern Umständen her, welche noch zu erörtern sind.

Da die Temperatur, bis zu welcher herab die einzelnen Wieger auf den verschiedenen als Unterlage gebrauchten Körpern oscillirten, immer auf dieselbe Weise und mit denselben oder ähnlichen Apparaten bestimmt wurde, so haben die gefundenen Zahlen jedenfalls wenigstens einen relativen Werth und können in Ermangelung eines besseren Maafses für jetzt zur Vergleichung des Verhaltens der als Wieger

und Unterlage combinirten verschiedenen Körper dienen. Die Unterlage hat natürlich eine höhere Temperatur als die Luft im Zimmer, da ihr an der Berührungsstelle von dem Wieger fortwährend Wärme mitgetheilt wird; die Temperaturdifferenz zwischen dem Wieger und seiner Unterlage ist daher jedenfalls kleiner als die um die mittlere Zimmertemperatur von ungefähr 13° R. verringerte Temperatur, die am Thermometer zuletzt abgelesen wurde. Unter günstigen Umständen reicht, wie sich aus meinen Versuchen ergiebt, ein sehr kleiner Temperaturunterschied zwischen dem Wieger und der Unterlage hin, um die Oscillation noch dauernd zu machen. Um die Versuche bei möglichst niedriger Temperatur anstellen zu können, müssen diese Umstände ermittelt, und um die Versuche vergleichbar zu machen, müssen die dem Erfolg günstigen Bedingungen immer so viel als möglich in demselben Grade erfüllt werden.

3. Form der kalten Unterlage.

Der Erfolg bei den Versuchen, d. h. die Möglichkeit, den Wieger auf einer gewissen Unterlage durch die anwendbare Hitze überhaupt in Schwingungen zu versetzen, oder diese Schwingungen bei einer möglichst niedrigen Temperatur zu erzielen, hängt von mehreren zusammenwirkenden Umständen ab, welche zunächst zu erörtern sind. Es kommt hier zuerst die Form des als Unterlage dienenden Körpers in Betracht. A. Seebeck hat den fruchtbaren Gedanken gehabt, die Unterlage in der Form von dünnen Drähten und Blechen anzuwenden, welche er in einem Schraubstock befestigte. Durch dieses Mittel gelangte er bei seiner Untersuchung zum Resultate, dafs metallene Wieger auf solchen Unterlagen viel besser und leichter oscilliren, weil die lineare Ausdehnung und Zusammenziehung in Folge der Veränderung der Wärme bei Drähten und dünnen Blechen in vertikaler Richtung gröfser ist. Es gelingt auf diese Weise nicht blofs, einen kupfernen Wieger auf einer Unterlage von demselben Metalle tönen zu lassen, sondern der Versuch glückt sogar, wenn man ein Metall als Unter-

lage anwendet, welches die Wärme besser leitet, als das Metall, woraus der Wieger gefertigt ist. A. Seebeck stellt nach seinen Versuchen die Behauptung auf, dafs jedes heifse Metall auf jedem kalten unter geeigneten Umständen in dauernde Schwingungen versetzt werden kann [1]). J. Tyndall hat dieselbe Methode bei seinen Versuchen angewendet und bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung, dafs der Erfolg seiner Versuche von der Vorsicht abhängig war, die Träger auf Schneiden und Spitzen zu reduciren, damit die Entziehung der Wärme einigermafsen vermieden sey [2]).

Ich habe nach Seebeck's Anleitung von verschiedenen Metallen auf zugeschärften Blechen probirt und diese Methode ebenfalls vortrefflich gefunden, wenn es sich nur darum handelt, die Oscillationen des Wiegers auf einer Unterlage von einer Substanz, die sich zu einem Bleche formen läfst, zu erhalten. Der kleine Schraubstock, welcher auf der Marmorplatte meines Apparats befestigt ist, hat in dieser Beziehung vortreffliche Dienste geleistet, indem die Versuche, wo die in demselben eingespannten Bleche die Träger waren, fast unter denselben Umständen angestellt werden konnten wie die übrigen. Es lassen sich aber nicht alle Körper, mit welchen der Trevelyan-Versuch gelingt, in der Form von Blechen als Unterlage anwenden. Ich habe deshalb bei der Mehrzahl meiner Versuche die Unterlagen, in der Form von Platten mit ebener Oberfläche, angewendet und, wie schon oben angegeben worden ist, auf die kreisförmige Marmorplatte aufgekittet. Um die Berührung des Wiegers mit der Unterlage auf die zwei vordern Endpunkte der untern Kanten zu beschränken, stellte ich das den Stiel des Wiegers unterstützende Stativ ein wenig höher, so dafs die obere Fläche des Wiegers um einige Grade von der horizontalen Lage abwich.

Bei dieser Einrichtung des Apparats, für welche das Vorhandenseyn einer ebenen Fläche an dem zu prüfenden

1) l. c. pag. 19.
2) l. c. pag. 628.

Körper und sorgfälltiges Aufkitten desselben fast die alleinigen Bedingungen für den Versuch unter übrigens gleichen Umständen sind, ist es mir gelungen, die tönenden Schwingungen von Wiegern aus verschiedenen Metallen auf sehr vielen als Träger dienenden Körpern, meistens bei überraschend niedriger Temperatur zu erhalten. Da so viel als möglich immer dieselben Umstände vorhanden sind, so ist ein entschieden negatives Resultat eines Versuches beinahe ebenso interessant als das Gelingen desselben. Ein anderer Vortheil dieser Methode besteht darin, dafs nur kleine Proben der Substanz, welche als Träger der Substanz untersucht werden soll, zum Versuche erforderlich sind. Blechstückchen, ein Quadratcentimeter grofs und ein Paar Millimeter dick, so wie kleine Krystalle, welche eine ebene Fläche von etwa 5 bis 6 Millimeter Durchmesser darbieten, sind zu dem auf diese Weise angestellten Versuche geeignet.

Die Temperatur, bis zu welcher ein Wieger erhitzt werden mufs, um auf einer Blechschneide oder auf einer ebenen Platte von derselben Substanz in anhaltende Schwingungen versetzt zu werden, ist nicht dieselbe, sondern oft sogar so weit verschieden, dafs der Wieger, in einzelnen Fällen auf eine Schneide gelegt, bei mäfsiger Erwärmung schon anhaltend tönt, mit seinem vorderen Ende auf eine Platte von demselben Metall gelegt aber trotz der Anwendung grofser Hitze nicht in dauernde Schwingungen versetzt werden kann. In anderen Fällen, d. h. bei Wiegern und Unterlagen von anderer Substanz, ist das Verhältnifs nicht gerade umgekehrt; aber doch insofern anders, als der Wieger auf Schneiden nicht viel besser, bei einigen Combinationen sogar schlechter tönt als auf ebenen Unterlagen. Um diefs an einigen Beispielen zu zeigen, theile ich in der folgenden Tabelle mehrere Versuche mit, welche ich anstellte, um das Verhalten eines kleinen kupfernen Wiegers und eines eisernen Wiegers von denselben oben angegebenen Dimensionen zu Blechschneiden und zu Unterlagen in Plattenform zu vergleichen. Der Kupferwieger wiegt nicht armirt 164 Grm., der Eisenwieger 147 Grm.; mit dem zu der Be-

stimmung der Temperatur erforderlichen oben erwähnten cylindrischen Gefäfse üben sie bei der oben beschriebenen Zusammenstellung des Apparats mit ihrem vordern Ende auf die Unterlage einen Druck von resp. 130 und 117 Grm. aus. Die Versuche sind mit Unterlagen aus Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Eisen und gehärtetem Stahl in Platten- und Blechform angestellt. Die Platten haben die Gestalt von Rechtecken, ungefähr 2 Centimeter lang und $1\frac{1}{2}$ Centimeter breit, und haben eine Dicke von etwa 3 bis 4 Millimetern. Die Blechstückchen sind von verschiedener Gröfse und Stärke, aber zu einer möglichst gleichen Schneide ausgefeilt. Als Stahlblech habe ich ein Stückchen dünner Uhrfeder angewendet. Das Blei, Zinn und Cadmium, welches ich gebrauchte, war rein und zu der Platte und dem Bleche von demselben Stück genommen. Die Zinkplatte war aus starkem gewalztem Zinkblech, wie es im Handel vorkommt, gefertigt, und das dünne Zinkblech aus demselben Zinkstück durch Aushämmern bereitet. Die Stahlplatte ist sehr hart und polirt. Ueber das angewendete weiche Eisen sind nähere Angaben nicht zu machen. In der ersten Columne der Tabelle sind die Unterlagen bezeichnet, in den übrigen Columnen die Temperaturen angegeben, welche das beobachtete Thermometer mit Reaumur'scher Scala angab, wenn die dauernden Schwingungen der Wieger aufhörten. Die beiden Minus-Zeichen in der letzten Columne bedeuten, dafs der eiserne Wieger bei der angewendeten ziemlich bedeutenden Hitze nicht zum Tönen gebracht werden konnte. Die Versuche sind im geheizten Zimmer angestellt, wo die Temperatur der Luft durchschnittlich 13° R. war.

Tabelle I.

Die Unterlage besteht aus:	Der kupferne Wieger tönt		Der eiserne Wieger tönt	
	auf der Blechscheibe bis	auf der Platte bis	auf der Blechscheibe bis	auf der Platte bis
Blei	37° R.	30° R.	36° R	33° R.
Zinn	49° R.	43° R.	65° R.	52° R.
Zink	29° R.	37° R.	34° R.	—
Cadmium	30° R.	44° R.	45° R.	70° R.
Eisen	38° R.	65° R.	80+° R.	53° R.
Stahl	49° R.	40° R.	80—° R.	—

Um die Wieger in dauernde Schwingungen zu versetzen, ist, wie schon bemerkt worden, eine höhere Temperatur erforderlich als die in der Tabelle angegebene. Bei Anwendung einer Unterlage von Blei dürfte eine um etwa 10° R. höhere Temperatur ausreichen, um den Anfang der Erscheinung herbeizuführen; bei den übrigen Körpern ist dazu eine viel bedeutendere Steigerung der Hitze erforderlich, namentlich bei den drei zuletzt angeführten Körpern. Ueberraschend sind die energischen Oscillationen, in welche die Wieger auch auf den scharfen Kanten der weichen Metalle gerathen, und die lauten Töne, welche dabei entstehen. Die Eindrücke, welche die Schneide des Blei- und Zinnbleches dabei von den Kanten des schwingenden Wiegers erhält, sind nur sehr unbedeutend und können dem Erfolge des Versuchs nicht wesentlich hinderlich seyn. A. Seebeck hat Bleche aus Blei, weil sie zu weich sind, nicht für anwendbar gehalten und deshalb sich des Zinkblechs bei seinen Versuchen bedient. Der Umstand, dafs der eiserne Wieger auf den Unterlagen von Blei beinahe ebenso gut tönt als der kupferne, dagegen auf der Zinkplatte auch bei Anwendung von bedeutender Hitze nicht zum Oscilliren gebracht werden kann, während er auf Zinkblech vortrefflich tönt, ist sehr beachtenswerth und scheint mir darauf hinzudeuten, dafs die Wärme-Wellen, welche vom Kupfer oder Eisen zum Zink oder Blei übergehen, in Folge der abweichenden Cohäsions-Verhältnisse dieser Körper verschieden seyn müssen, vielleicht in Beziehung auf Geschwin-

digkeit und Gestalt. Aus der verschieden grofsen Hebung und Senkung der Berührungspunkte des Wiegers mit der sich erwärmenden Unterlage dürfte die Verschiedenheit in dem Verhalten der betrachteten Körper kaum zu erklären seyn.

Bei meiner Einrichtung des Apparats konnte ich den Versuch leicht in der Weise anstellen, dafs ich den Wieger auf Unterlagen schwingen liefs, die aus verschiedener Substanz zusammengesetzt waren. Ich kittete nämlich zwei gleich dicke Platten, z. B. die eine von Blei und die andere von Glas, so nahe an einander auf die Marmorplatte, dafs ich den Wieger mit den beiden Enden der untern Kanten auf beide Platten zugleich legen konnte. Es zeigte sich, dafs der erhitzte Wieger auf solchen getheilten Unterlagen sehr gut tönt. Auf einer aus Blei und Steinsalz zusammengesetzten Unterlage gelingt der Versuch fast eben so gut als auf Blei. Ich habe, um über das Verhalten des Eisen-Wiegers zu Zink noch eine Erfahrung zu erlangen, die Temperatur bestimmt, bis zu welcher herab der eiserne und der kupferne Wieger auf Unterlagen tönen, welche aus Blei und Glas einerseits und Blei und Zink andererseits zusammengesetzt waren. Glas ist nach den von den früheren Beobachtern gemachten Erfahrungen zur Unterlage bei dem Trevelyan-Versuche wenig oder gar nicht geeignet. Zink ist in Form einer Platte zur Unterlage bei Anwendung eines eisernen Wiegers mindestens eben so unbrauchbar als Glas; denn ich habe unter sorgfältiger Anwendung der Hülfsmittel und Vorsichtsmaafsregeln, welche ich noch angeben werde, damit keinen Erfolg erhalten können, während es mir doch nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen ist, die beiden kleinen Wieger aus Eisen und Kupfer auf der ebenen Fläche eines Stücks weifsen Spiegelglases, allerdings bei grofser Hitze, in dauernde Schwingungen zu versetzen. Wenn ich aber Zink mit Blei zu einer plattenförmigen Unterlage für den eisernen Wieger combinirte, so zeigte es sich dazu viel geeigneter als Glas unter denselben Umständen. Der eiserne Wieger ist auf

der Unterlage von Blei und Zink leicht und bei einer Temperatur unter dem Siedepunkte des Wassers in Schwingung zu versetzen und tönt beinahe wie auf dem Blei, während er auf der Unterlage von Blei und Glas erst bei einer weit höheren Temperatur mit Umständen zum Schwingen zu bringen ist und weniger gut tönt. Das Resultat dieser Versuche wird am besten aus der folgenden Zusammenstellung ersehen werden. Ich mufs noch bemerken, dafs das mit der Glasplatte combinirte Stück Blei, welches sich gerade in geeigneter Dicke vorfand, nicht ganz rein zu seyn scheint.

Der kupferne Wieger tönte

auf der Unterlage von Blei und Zink bis	34° R.
auf dem Blei bis	29° R.
auf dem Zink bis	38° R.
auf der Unterlage von Blei und Glas bis	60° R.
auf dem Blei bis	32° R.

Der eiserne Wieger tönte

auf der Unterlage von Blei und Zink bis	42° R.
auf dem Blei bis	35° R.
auf der Unterlange von Blei und Glas bis	66° R.
auf dem Blei bis	40° R.

Keiner der beiden Wieger tönt unter Umständen, welche bei diesen Versuchen vorhanden waren, auf der Glasplatte allein; mit dem eisernen Wieger habe ich auf einer Zinkplatte überhaupt keinen Erfolg erzielen können.

(Schlufs im nächsten Heft.)

V. *Untersuchungen über die Sinnesthätigkeiten der Netzhaut; von Hermann Aubert in Breslau*[1]).

Unsere Netzhaut hat als Sinnesorgan eine specifische Energie, als empfindende Membran vermittelt sie die Wahrnehmung der räumlichen Ausdehnung, und da sie bewegt werden kann, die Wahrnehmung der relativen Lage eines Punktes im Raume; als lebendiges, in steter Veränderung begriffenes Organ hat sie eine von aufsen her nicht unmittelbar zu erregende, subjective Thätigkeit. Ihre specifische Energie ist Empfindung der Intensität und der Farbe des Lichtes: wir schreiben ihr daher 1) einen *Lichtsinn*, 2) einen *Farbensinn* zu. Ihre Fähigkeit, die Wahrnehmung der räumlichen Ausdehnung zu vermitteln, nennen wir 3) *Raumsinn*, während wir die Fähigkeit, die Lage eines Punktes im Raume oder seinen Ort zu bestimmen, als 4) *Ortssinn* bezeichnen. Die Gränzen dieser Sinne, ihr Zusammenwirken und ihre Abhängigkeit von einander sind zu bestimmen.

1) In diesem Aufsatze sind die Resultate von Beobachtungen zusammengefafst und hie und da erweitert, welche der Verfasser im Laufe einiger Jahre in einzelnen Mittheilungen veröffentlicht hat, worin das Speciellere zu finden ist. Es sind folgende:

Untersuchungen über den Raumsinn der Retina von Dr. Aubert und Dr. Foerster, Archiv für Ophthalmologie III, 2 (1857) S. 1 bis 36.

Ueber die Gränzen der Farbenwahrnehmung auf den seitlichen Theilen der Retina von Dr. H. Aubert. Ebendaselbst S. 38 bis 64.

Ueber den Einfluſs der Entfernung des Objects auf das indirecte Sehen, in Moleschott's Untersuchungen Bd. IV, S. 16

Ueber das Verhalten der Nachbilder auf den peripherischen Theilen der Netzhaut. Moleschott's Untersuchungen Bd. IV, S. 215.

Ueber die durch den elektrischen Funken erzeugten Nachbilder. Ebendaselbst Bd. V, S. 279.

Beiträge zur Physiologie der Netzhaut (I) in den Abhandlungen der Schlesischen Gesellschaft, Abtheilung für Naturwissenschaften und Medicin, Heft I (1861), S. 49.

Webers Methode, die Feinheit des Raumsinnes der Haut zu bestimmen beruht darauf, dafs man untersucht, wie weit von einander entfernte Punkte als distinct wahrgenommen werden können. Dasselbe kann bei der Netzhaut geschehen, indem man bestimmt, wie weit zwei leuchtende Punkte von einander entfernt seyn können, um als distinct gesehen zu werden. Diese Feinheit ist in der Gegend des blinden Loches der Netzhaut am gröfsten: deswegen richten wir unsere Augenaxen auf Punkte oder Objecte (Aggregate von Punkten) die wir genau sehen wollen. Daher rührt wohl der Name *visio directa*, während man *visio indirecta* das Sehen mit den übrigen Theilen der Netzhaut nennt.

Mit dem *Centrum* der Netzhaut scheinen die besten Augen noch zwei um einen Gesichtswinkel von 30 Sekunden von einander entfernte Punkte als distinct zu sehen (Hoock). Ich selbst kann Doppelquadrate von je 10 Millim. Seite und Distanz von einander unter folgenden Gesichtswinkeln (10 Millim. dividirt durch die Entfernung des Auges vom Objecte = tang. des Gesichtswinkels) als zwei Punkte erkennen:

Weifse Quadrate auf schwarzem Grunde unter	0′ 55″
Orange, rosa, hellgelbe Quadrate auf Schwarz unter	0′ 59″
Hellblaue und schmutzigrothe Quadrate auf Schwarz unter	1′ 8″
Schwarze, rothe, braune, blaue Quadrate auf Weifs unter	1′ 8″

Um die übrigen Regionen unserer Netzhaut zu untersuchen, müssen wir indirect sehen, d. h. also die Bilder der Objecte auf *peripherischen* Theilen der Netzhaut sich entwerfen lassen. Während dessen dürfen keine Bewegungen des Auges stattfinden. Um dieselben mit Sicherheit auszuschliefsen, bedienten wir (Förster und ich) uns, nach Volkmanns Vorgange, der Beleuchtung durch den elektrischen Funken und wendeten folgende Vorrichtung

bei den Versuchen an. Als Objecte dienten Papierbogen von 2 Fuſs Breite und 5 Fuſs Länge, auf welche Ziffern und Buchstaben in gleich groſsen Zwischenräumen von einander gedruckt waren (Fig. 7 Taf. I, *A*). Diese Bogen (*A*) konnten über horizontale Walzen so gerollt werden, daſs für jeden Versuch neue, unbekannte Ziffern und Buchstaben eingestellt wurden. Die Ziffern werden durch den Funken einer sich selbst entladenden Riefs'schen Flasche *B* beleuchtet, und durch eine gehörig weite schwarze Röhre *C* während des Ueberspringens des elektrischen Funkens beobachtet. In diesem Momente erkennt der Beobachter eine Anzahl Ziffern und Buchstaben, und da deren Entfernung von einander, so wie ihre Entfernung vom Auge bekannt ist, so läſst sich berechnen, *mit einem wie groſsen Felde der nicht bewegten Netzhaut Objecte von gewisser Gröſse erkannt worden sind.*

In Betreff der näheren Angaben, der Vorsichtsmaaſsregeln usw. verweise ich auf Gräfe's Archiv für Ophthalmologie III, 2, p. 4 und führe hier nur folgende Ergebnisse jener Versuche an:

1) Je weiter ein Object von der Augenaxe entfernt ist, um so gröſser muſs es seyn, wenn es deutlich erkannt werden soll.

2) Die Fähigkeit des Wahrnehmens nimmt nicht in concentrischen Kreisen um die Augenaxe ab, sondern sie nimmt schneller nach oben und unten, langsamer nach aufsen und innen ab.

3) Bei gleichem Gesichtswinkel werden entferntere Objecte in einem beschränkteren Felde um die Sehaxe erkannt, als nähere Objecte.

Diese Sätze wurden bestätigt durch eine zweite Methode, indem wir einen Punkt fest und dauernd mit einem Auge fixirten und von diesem Punkte, als dem Centrum, die zur Untersuchung dienenden Objecte nach der Peripherie, d. h. nach oben, unten, aufsen usw. so weit hin schoben, bis sie nicht mehr distinct gesehen werden konnten. Als Objecte dienten schwarze Doppelpunkte auf weifsem Papier, wel-

ches an einer Fig. 8, Taf. I ähnlichen Vorrichtung von *C*, dem fixirten Punkte, nach der Peripherie des Bogens *a* und *b* geschoben wurde, bis die beiden Punkte nicht mehr als zwei unterschieden werden konnten. (Gräfe's Archiv III, 2 p. 14 u. 40.)

Den aufgestellten Sätzen kann durch diese Untersuchungen nach der zweiten Methode folgende präcisere Form gegeben werden:

1) Zwei nebeneinander liegende Punkte werden durch indirectes Sehen in um so gröfserer Entfernung seitlich von der Augenaxe noch als distincte Punkte erkannt, je weiter sie von einander entfernt sind.

2) Die Abnahme der Fähigkeit, zwei Punkte distinct wahrzunehmen, oder die Abnahme des Raumsinnes ist in den verschiedenen Meridianen der Netzhaut sehr ungleich. Anschaulich wird dieser Satz sogleich aus Fig. 9, Taf. I, wo die punktirte Linie die Gränze anzeigt, an der die Unterscheidbarkeit der Doppelpunkte (von einer bestimmten Entfernung von einander) aufhörte.

3) Der dritte Satz enthält zweierlei Bedingungen, welche gesondert zu betrachten sind:

a) Die Entfernung der zu untersuchenden Objecte vom Auge ändert sich nicht; die Verkleinerung des Gesichtswinkels wird durch Verkleinerung des Objects hervorgebracht.

Neuere Bestimmungen, deren ausführliche Veröffentlichung nächstens erfolgen soll, haben Folgendes ergeben: Für den äufseren horizontalen Meridian meines linken Auges in 1 Meter Entfernung von demselben können schwarze Quadrate auf weifsem Grunde als zwei unterschieden werden:

von	20	Mm.	Seite	und	Distanz	innerhalb	17°	vom	Centrum
»	10	»	»	»	»	»	11°	»	»
»	5	»	»	»	»	»	8°	»	»
»	2	»	»	»	»	»	$3\frac{1}{2}$°	»	»
»	1	»	»	»	»	»	2°	»	»
»	$\frac{1}{3}$	»	»	»	»	»	nur im Centrum.		

In diesem Falle nimmt die Gröfse des Gesichtsfeldes für das

deutliche Sehen, oder die Feinheit des Raumsinnes von der Peripherie nach dem Centrum in steigender Progression zu. Hiermit sind die älteren Bestimmungen nach der ersten und zweiten Methode durchaus im Einklange. (Gräfe's Archiv III. 2, p. 11 u. p. 28.)

b) Die Verkleinerung des Gesichtswinkels für die Objecte wird durch Entfernung derselben vom Auge hervorgebracht.

Das geschah mittelst des in Fig. 10, Taf. I dargestellten Apparates, an welchem der fixirte Punkt *F* und das indirect zu sehende Object *O* dem Auge von 1 Meter bis zu 0,2 Meter genähert werden, und das Object jederseits bis 90° von dem fixirten Punkte, oder von der Augenaxe entfernt werden konnte. Die Untersuchungen, welche ausführlich in Moleschott's Untersuchungen Bd. IV, S. 16 mitgetheilt sind, haben ergeben: *dafs bei der Vergröfserung des Gesichtswinkels eines Objects durch Annäherung desselben an das Auge das Gesichtsfeld für das deutliche Sehen* (oder die Feinheit des Raumsinnes) *nahezu proportional zunimmt,* mit Ausnahme der sehr peripherisch gelegenen Netzhautregionen (cf. Fick in Canstatt's Jahresbericht für 1858 p. 11).

4) Bei diesen Versuchen war die Lage der Punkte oder Quadrate gegen den Meridian der Netzhaut so, dafs eine gerade Linie zwischen ihren Centren rechtwinklig gegen den Meridian stand. In einer Reihe von Versuchen wurden die Quadrate so gestellt, dafs jene Verbindungslinie parallel zu dem Meridian lag. Es zeigten sich hierbei indefs nur unbedeutende und in entgegengesetztem Sinne schwankende Differenzen, woraus man schliefsen mufs, dafs die sogenannten *Empfindungskreise* (Weber) *auf der Retina rund sind.*

5) Die Augen zeigen beträchtliche individuelle Verschiedenheiten in Bezug auf die Schärfe des indirecten Sehens, auch differiren die Augen ein und desselben Beobachters.

6) Der blinde Fleck, welcher bei den Bestimmungen

oft unbequem ist, ist nicht als zwischen die Retinaelemente eingeschoben, sondern als wirklicher Defect der Retina anzusehen, denn an der äufseren Seite desselben ist die Distinctionsfähigkeit bedeutend geringer, als an seiner inneren Seite.

7) Die Abnahme der Feinheit des Raumsinnes nach der Peripherie der Netzhaut hin beruht nicht auf einer Wirkung der brechenden Medien des Auges, sondern scheint, wie bei der Haut, auf die Anordnung der empfindenden Elementartheile bezogen werden zu müssen. Denn *a*) wären Zerstreuungskreise die Ursache, dafs man über eine gewisse Zone der Retina hinaus zwei Punkte nicht distinct sieht, so hätten diese an scheinbarer Gröfse zu-, an Intensität der Schwärze abnehmen müssen, bis endlich die beiden Scheiben einander gedeckt hätten. So ist aber die Erscheinung keineswegs; vielmehr erscheinen die Objecte vollkommen schwarz, durchaus nicht verwaschen, aber dennoch bleibt man über ihre Form im Unklaren. Das zeigte sich sowohl bei den Versuchen mit momentaner, als bei denen mit continuirlicher Beleuchtung. *b*) Umgekehrt können Objecte mit grofsen Zerstreuungskreisen und breitem grauen Rande erscheinen, und doch sehr wohl unterschieden und erkannt werden, wenn die Bilder dem Centrum nahe genug liegen. *c*) Das Bild von hellen 10 Mm. von einander entfernten Punkten, welches auf der hintern Oberfläche eines pigmentlosen Kaninchenauges entworfen wurde, liefs am Aequator des Auges so gut als am hinteren Pole deutlich 2 distincte Punkte erkennen. Bei dem jetzigen Stande der Untersuchungen über die Nervenendigungen in der Netzhaut scheint eine Zurückführung physiologischer Erscheinungen auf die anatomische Bildung der Netzhaut in weite Ferne gerückt zu seyn (cf. M. Schultze, *Observationes de retinae structura penitiori* Bonn 1859, nach dessen Angaben auch die Stäbchen nervöser Natur seyn sollen).

8) Auch die geringere Lichtintensität auf den peripherischen Netzhauttheilen (cf. Förster, Hemeralopie S. 32) kann nicht als die Ursache der oben mitgetheilten That-

sachen angesehen werden, da dieselbe erstens nur auf den dem Aequator sehr nahen Zonen erheblich schwächer ist, als im Centrum, und zweitens dieselbe durch die Erregbarkeit und Gewöhnung dieser Theile wohl vollkommen ausgeglichen wird, worüber wir beim Lichtsinne noch zu sprechen haben.

9) Der seltsame Einfluſs, welchen die Entfernung des Objectes vom Auge auf die Erkennbarkeit mittelst indirecten Sehens ausübt, hängt vielleicht von einer bei der Accommodation vorkommenden Verschiebung der Retinaelemente ab. Cf. Moleschott Bd. V, p. 33 und Czermak Gräfe's Archiv Bd. VII, 1. p. 152.

Wenn man unter »*Raumsinn*« nach der von mir (Moleschott Bd. V, p. 174) gegebenen engeren Begränzung die Fähigkeit versteht, »zwei Punkte distinct zu empfinden«, unter »*Ortssinn*« dagegen die Fähigkeit, »die Lage eines Punktes auf unsrer Haut, oder seinen Ort im Raume zu bestimmen«; so beziehen sich die vorstehenden Untersuchungen nur auf den eigentlichen Raumsinn, und es zeigt sich, daſs eine groſse Uebereinstimmung zwischen Haut und Netzhaut in Beziehung auf den Raumsinn besteht. Ueber den Ortssinn sind aber bisher nur gelegentlich Bestimmungen gemacht worden, z. B. bei den Untersuchungen über den Horopter und die Bewegungen der Augen, während Beobachtungen über die Genauigkeit, mit der wir die Lage eines Punktes in unserm Gesichtsfelde bestimmen können, bis jetzt noch nicht in der Weise angestellt worden sind, daſs sich eine Parallele zwischen Haut und Netzhaut ziehen lieſse.

Im Sinne der Psychophysik sind obige Bestimmungen nur Gränzwerthe für die Reizschwelle, oder absolute Schwellenwerthe. Untersuchungen über die Unterschiedsempfindlichkeit der Netzhaut in Bezug auf räumliche Ausdehnung (Augenmaaſs) haben bisher nur Volkmann und Fechner angestellt. (Fechner, Elemente der Psychophysik Bd. I, p. 214.)

Die tägliche Erfahrung lehrt, dafs zum Sehen eine gewisse Intensität der Beleuchtung erforderlich ist und dafs, je kleiner bis zu einem gewissen Grade Objecte oder Bilder sind, eine um so intensivere Beleuchtung zum Erkennen derselben nöthig ist. Wir müssen aber hier unsere Aufmerksamkeit noch auf einen andern Punkt wenden.

Wenn wir eine schwarze Linie auf einem weifsen Blatt Papier bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung betrachten, so unterscheidet sich dieselbe stark und deutlich von dem Grunde; verdunkelt man das Zimmer, oder bringt man vor das Auge dunkle (graue oder farbige) Gläser, so wird der Unterschied zwischen der schwarzen Linie und dem hellen Grunde immer geringer und endlich sieht man nur noch das Blatt Papier ohne die schwarze Linie. Zieht man dagegen auf weifsem Papier eine so matte graue Linie, dafs sie sich nur eben noch von dem umgebenden Grunde unterscheiden läfst, und verdunkelt das Zimmer oder das Gesichtsfeld; so bleibt die matte graue Linie bis zu sehr hohen Graden der Verdunklung ebenso gut sichtbar, als sie bei voller Tagesbeleuchtung gewesen ist.

Dieser letztere Versuch ist der Grundversuch für Fechners's sehr wichtiges psychophysisches Gesetz: »dafs der Empfindungsunterschied derselbe bleibt, wenn der Lichtunterschied bei seiner Abschwächung ein ungeändertes Verhältnis zu seinen in gleichem Grade abgeschwächten Componenten behält.« (Fechner, Abhandlungen der Leipziger Gesellschaft der Wissenschaften Bd. IV, p. 458 und Psychophysik Bd. I, p. 134 u. f.) Hier ist dem hellen grauen Streifen ebensoviel Licht entzogen worden, als dem Weifs, der *Lichtunterschied* zwischen beiden ist also derselbe geblieben und *bleibt es auch für die Empfindung.* Im ersten Falle dagegen ist, wie man leicht einsieht, eine Aenderung in dem Verhältnisse der beiden Componenten zu einander eingetreten, denn dem Schwarz ist fast gar kein Licht durch die Verdunklung entzogen worden, es ist nahezu constant geblieben; wohl aber ist dem Weifs Licht entzogen worden:

die Differenz zwischen den beiden Componenten ist daher mit Zunahme der Verdunklung geringer geworden.

Nur für den Fall, dafs der Unterschied zwischen den beiden Componenten sich ändert, ist Rücksicht auf den Einflufs genommen worden, welchen die *Gröfse oder räumliche Ausdehnung* der beiden Componenten auf ihre Sichtbarkeit ausübt. Förster hat zuerst den Satz klar ausgesprochen, dafs *die Gröfse des Gesichtswinkels und die Intensität der Beleuchtung in einem umgekehrten Verhältnisse zu einander stehen.* Er sagt (Hemeralopie p. 1): »Gesichtswinkel und Helligkeit sind gleichsam die beiden Faktoren, aus denen die Schärfe der Eindrücke, welche wir durch unser Auge empfangen, resultirt. Je kleiner der eine ist, desto gröfser mufs der andere seyn, wenn noch eine Wahrnehmung zu Stande kommen soll — sie ergänzen sich gegenseitig.« Derselbe hat dieses eigenthümliche Verhältnifs des *Raumsinnes zum Lichtsinne* mittelst seines Photometers bei gesunden, besonders aber bei hemeralopischen Augen untersucht. Auch ich habe darüber viele Untersuchungen angestellt mit denselben Objecten, die ich bei den Versuchen über das indirecte Sehen usw. benutzt habe, führe indefs hier nur eine mit den Jäger'schen Tafeln ausgeführte Versuchsreihe an.

Die Versuche wurden in einem gänzlich verfinsterten Zimmer angestellt, in welches nur durch eine einzige Oeffnung, deren Gröfse beliebig verändert werden konnte, diffuses Tageslicht eingelassen wurde. Die Jäger'schen Tafeln befanden sich dabei in der Entfernung von 1 Meter sowohl von der Diaphragmaöffnung, als auch von meinen Augen; ich gebrauchte beide Augen. Es war sehr auffallend, wie bei gewissen Nummern der Jäger'schen Tafeln eine bestimmte Beleuchtung durchaus unzureichend für das Erkennen der Buchstaben war, und eine nur um weniges stärkere Beleuchtung vollkommen dazu genügte.

Seite der quadratischen Oeffnung des Diaphragmas	Nummern der Jäger'schen Tafeln.
$\frac{1}{4}$ Ctm.	0
$\frac{1}{2}$ »	von No. 20 nur ein grofses *D*
1 »	20 gut — 19 mangelhaft
$1\frac{1}{2}$ »	19 gut — 18 gut — von 17 nur den Anfang
2 »	17 und 16
$2\frac{1}{2}$ »	15 sehr mangelhaft
3 »	15 gut — 14 einzelne Buchstaben
$3\frac{1}{2}$ »	14 ziemlich gut
4 »	13 kaum einzelne Worte
$4\frac{1}{2}$ »	13 mangelhaft
5 »	13 gut
6 »	12 einzelne Worte
7 »	12 mangelhaft
8 »	12 gut — 11 gut — 10 den Anfang
9 »	10 einzelne Worte
10 »	10 gut
15 »	9 gut — 8 mangelhaft
20 »	8 gut — 7 gut — 6 nur den Anfang
im vollen Tageslichte	5 gut — 4 mangelhaft — von 3 nur einzelne Buchstaben

Worauf beruht dieses eigenthümliche Verhältnifs zwischen Raumsinn und Lichtsinn?

Zur Lösung dieser Frage würden zunächst darüber Experimente anzustellen seyn, wie sich unter den von Fechner gegebenen Bedingungen, wo sich die Objecte sehr wenig von dem Grunde unterscheiden, der Raumsinn verhält, oder welchen Einfluſs die *Gröfse wenig contrastirender Objecte* auf die Wahrnehmbarkeit derselben ausübt. Dieser Einfluſs ist bisher nicht genauer untersucht worden. Wie aber bei Fechner's Versuchen eine untere Gränze für die Gültigkeit des psychophysischen Gesetzes durch die subjective Thätigkeit (die innere Lichtentwicklung der Netzhaut) gesetzt wird; so wird sich diese auch unter den von Förster und mir gegebenen Bedingungen geltend machen, und die Differenz zwischen Object und Grund auslöschen. Aufserdem dürfte wohl die im Finstern auftretende Erweiterung der Pupille und die in Folge davon auftretende Mitwirkung der unvollkommnen sich vereinigenden Randstrahlen von Einfluſs seyn. Vielleicht ist auch die Irradia-

tion im Dunkeln stärker als im Hellen, worüber noch keine Untersuchungen existiren, eine Annahme, die nach den Volkmann'schen Untersuchungen, wonach auch das Schwarz irradiirt (Leipziger Berichte 1857 p. 143) wohl zu machen wäre. Darüber werden also noch Untersuchungen anzustellen seyn, worauf dieses Verhalten des Raumsinnes zum Lichtsinne beruht. Das geht aber aus den obigen Bestimmungen hervor, dafs der von Masson citirte Satz Bouguers »*la sensibilité de l'oeil est indépendant de l'intensité de la lumière*« in dieser Allgemeinheit unrichtig ist.

Die erwähnten Versuche beziehen sich nur auf das directe Sehen; wir haben nun den Lichtsinn der peripherischen Netzhauttheile zu berücksichtigen.

Der erste, welcher auf die Verhältnisse der Lichtintensität in den verschiedenen Regionen der Netzhaut aufmerksam gemacht hat, scheint Mile (d. Ann. Bd. 42, p. 239) gewesen zu seyn. »Die Gegenstände werden, je weiter sie von der Augenaxe im Gesichtsfelde entfernt sind, nicht nur undeutlicher, sondern auch *dunkler* gesehen, bis ein Aufhören des Sehens durch den Mangel der Lichtstrahlen entsteht. Die Ursache davon ist aber die Lage des Sehloches gegen den Lichtbüschel, weil es nämlich gegen die seitlichen Strahlen als ein sich verengender elliptischer Ring zu betrachten ist, welcher immer mehr Strahlen von ihnen abschneidet, bis es die zu sehr seitwärts entfernten, gegen die der Ring zur Linie wird, gar nicht hineinläfst«. Dafs eine derartige Verminderung der Lichtintensität auf den peripherischen Regionen der Netzhaut eintreten mufs, haben auch Förster und ich auseinandergesetzt; indefs ist es nicht richtig, dafs man die Gegenstände mit jenen Regionen der Netzhaut *dunkler* sehe. Für gewöhnlich bemerkt man gar keinen Unterschied in der Helligkeit eines Bildes, welches im Centrum oder auf die Peripherie der Netzhaut fällt, ja es wird behauptet, die pheripherischen Netzhautregionen hätten eine *gröfsere Empfindlichkeit* für Lichteindrücke, als die centralen.

Mehrere Versuchsreihen, die ich zur Feststellung dieses Verhältnisses ausgeführt habe, haben ergeben, dafs *die Unterschiede in der Helligkeit zwischen Wahrnehmungen mittelst der Peripherie und des Centrums der Netzhaut im Ganzen sehr gering* sind, aber allerdings *etwas zu Gunsten des Centrums* auszufallen scheinen. (cf. Abhandlungen der Schlesischen Gesellschaft 1861 Heft I p. 16.) Die Versuche bieten vielfache Schwierigkeiten dar; eine Hauptschwierigkeit liegt aber in der Beurtheilung der gröfseren oder geringeren Helligkeit eines Objectes, wenn es bald mit dem Centrum, bald mit einer peripherischen Stelle der Netzhaut gesehen wird; denn im ersten Falle erscheint es zugleich schärfer begränzt, folglich deutlicher, im zweiten Falle ist es verwaschen. Diese Unterschiede in der *Deutlichkeit* sind so bedeutend, dafs es schwer hält, die viel unbedeutenderen Unterschiede in der Helligkeit gleichzeitig mit Schärfe aufzufassen.

Mit diesem Resultate meiner Versuche scheint mir folgende aprioristische Betrachtung sehr zu stimmen: Unsere Netzhaut accommodirt sich bis zu einem sehr hohen Grade der Beleuchtung. Ist man Tage lang in einem stark verdunkelten Zimmer gewesen, so hält man es für eben so hell, als ein vom vollen Tageslichte beleuchtetes Zimmer und kann eben so gut darin lesen usw., wenn gleich ein eben in jenes verdunkelte Zimmer Eintretender fast nichts erkennt. Ohne Zweifel würden wir, wenn wir einige Jahre in halb so starker Beleuchtung gelebt hätten, alles eben so hell finden und eben soviel sehen können als jetzt; wir würden keinen Unterschied bemerken. In einem derartigen Zustande müssen sich aber die peripherischen Zonen unserer Netzhaut befinden. Es mufs dort eine Zone existiren, die von Anfang unsres Lebens an immer nur halb so stark beleuchtet worden ist, als der gelbe Fleck. Diese wird nun auch von der halben Lichtmenge eben so stark afficirt werden, als das Centrum von der ganzen Lichtmenge; dasselbe wird von den übrigen Zonen der Netzhaut gelten. Der Lichteindruck oder die Lichtempfindung wird mithin auf

allen Theilen der Netzhaut gleich oder nahezu gleich seyn. Aus Miles ganz richtiger Betrachtung, dafs die peripherischen Netzhautregionen weniger Licht bekommen, folgt also nicht, dafs dort die Gegenstände dunkler erscheinen müssen; vielmehr mufs die Lichtempfindung dort eben so stark seyn, als im Centrum, womit, wie bemerkt, die Erfahrung im Einklange ist.

Andere Beziehungen des Lichtsinnes, namentlich sein Verhältnifs zum Farbensinne werden im Folgenden noch besprochen werden.

III. Farbensinn.

Raum- und Lichtsinn können unabhängig von dem Farbensinne bestehen und würden zu unserer Orientirung in der Aufsenwelt genügen; der Farbensinn dagegen ist abhängig sowohl von dem Raumsinne, als auch von dem Lichtsinne und zwar in mehreren Beziehungen.

A) Die Wahrnehmbarkeit einer Farbe ist abhängig von der Gröfse der farbigen Fläche, und zwar sowohl beim directen als beim indirecten Sehen.

Im diffusen Tageslichte erscheint auf schwarzem Grunde ein orange oder gelbes Quadrat höchstens noch unter einem Gesichtswinkel von 39″ farbig, ein rothes unter einem Gesichtswinkel von 59″, ein hellgrünes oder hellblaues unter 1′ 8″, ein blaues (Kornblumenblau) erst bei 4′ 17″; — auf weifsem Grunde ein orange Quadrat bei 1′ 8″, ein rothes bei 1′ 43″, ein hellgrünes bei 1′ 54″, ein hellblaues bei 2′ 17″, ein blaues (Kornblumenblau) bei 5′ 43″ als farbig. Werden die Gesichtswinkel noch kleiner, so erscheinen die farbigen Flächen als dunkle Punkte auf weifsem, als helle Punkte auf schwarzem Grunde, ohne dafs eine Färbung an denselben bemerkbar ist. Ueber die Anstellung der Versuche siehe Abhandlungen der Schlesischen Gesellschaft p. 74.

Bemerkenswerth ist hierbei, dafs mehrere Farben bei kleinem Gesichtswinkel zwar farbig erscheinen, aber nicht

die ihnen eigenthümliche Farbe zeigen. So erschien Orange auf Schwarz bei 59″ unbestimmt röthich und erst bei 59″ orange; Rosa auf Schwarz erschien bei 39″ hellgrau, bei 59″ gelb, bei 1′ 8″ goldgelb, bei 1′ 23″ röthlich hellgelb und erst bei 3′ 49″ deutlich rosa. Hellgrün auf Schwarz konnte von Hellblau bei 1′ 8″ noch nicht unterschieden werden; erst bei 1′ 49″ erschien es deutlich grün.

In diesen Versuchen wurde also bestimmt, unter welchem Gesichtswinkel eine Farbe erkennbar wird, wenn man sie mit dem Centrum der Netzhaut sieht. In einer andern Reihe von Versuchen habe ich Bestimmungen über die Erkennung der Farben mittelst *indirecten* Sehens gemacht, indefs mit der Modification, dafs die Entfernung der farbigen Quadrate von dem Auge constant blieb, und die Gröfse der Quadrate verschieden genommen wurde; dafs ferner der Punkt bestimmt wurde, wo das Quadrat *nicht mehr farbig* erschien (Gräfe's Archiv III, 2 p. 41).

Zu den Versuchen diente der Apparat Fig. 8, Taf. I, an welchem *C* fixirt wurde, und ein farbiges Quadrat auf einer weifsen oder schwarzen Karte an dem Bogen von *C* nach *a* und *b* geschoben wurde, bis die Farbe verschwand und nur ein helles oder dunkles Quadrat sichtbar war. Am angeführten Orte befinden sich ausführliche Uebersichten meiner Resultate; ich werde mich hier beschränken, nur Mittelzahlen von einer einzigen Farbe, in einer mit den beim directen Sehen und der beim Raumsinne erlangten Resultaten vergleichbaren Form zu geben. Es wurden als farbig erkannt in 20 Ctm. Entfernung vom Auge:

a) auf *weifsem* Grunde *rothe* Quadrate von:

1 Mm.	Seite	=	17′ 12″	innerhalb	16°
2 »	»	=	34′ 24″	»	19°
4 »	»	=	1° 8′ 50″	»	26°
8 »	»	=	2° 17′	»	37°
16 »	»	=	4° 34′	»	44°
32 »	»	=	9° 8′	»	55°

b) auf *schwarzem* Grunde *rothe* Quadrate von:

1 Mm.	Seite	=	17′ 12″	innerhalb 30°
2 „	„	=	34′ 24″	„ 32°
4 „	„	= 1°	8′ 50″	„ 42°
8 „	„	= 2°	17′	„ 53°
16 „	„	= 4°	34′	„ 58°
32 „	„	erschienen auf der ganzen Retina farbig.		

Nicht bedeutend waren davon blaue, gelbe und grüne Quadrate verschieden.

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Sätze ableiten:

1) Je kleiner der Gesichtswinkel für eine farbige Fläche ist, um so näher mufs sie dem Retinalcentrum gebracht werden, damit sie farbig erscheine. Bei Verkleinerung über einen gewissen Gesichtswinkel hinaus erscheint sie auch im Centrum selbst nicht mehr farbig.

2) Sowohl im Centrum, als auf der übrigen Retina wird die Farbenempfindung durch die Umgebung der farbigen Fläche sehr beeinflufst, was mit der Gröfse des Contrastes zwischen der Farbe und dem Grunde zuzunehmen scheint. Auch erscheint eine kleine, aber noch deutlich farbige Fläche auf hellem Grunde dunkler, auf schwarzem Grunde heller nüancirt, sowohl beim directen als beim indirecten Sehen.

3) Die verschiedenen Farben zeigen in ihrer Wahrnehmbarkeit dem Centrum gegenüber gröfsere Abweichungen von einander, als für die peripherischen Regionen der Netzhaut, obgleich sie auch hier keineswegs ganz gleiches Verhalten darbieten.

4) Die Feinheit des Farbensinnes nimmt in den verschiedenen Netzhautmeridianen ungleich schnell ab, ebenso wie wir es auch bei dem Raumsinne gesehen haben. Hierzu finden sich die Beläge in Gräfe's Archiv III, 2 p. 47.

5) Die Ursache der verschiedenen Feinheit des Farbensinnes auf Peripherie und Centrum ist nicht in der schnellen Ermüdung, welche allerdings für Licht und Farbe

auf den peripherischen Regionen eintritt, zu suchen, sondern dürfte wohl in ähnlicher Weise, wie die Feinheit des Raumsinnes in der Anordnung oder Anzahl der empfindenden Elementartheile zu suchen seyn.

6) Dafs in Bezug auf Temperaturempfindungen ähnliche Verhältnisse bei der Haut, wie in Bezug auf Farbensinn an der Netzhaut vorkommen, haben Fick und Wunderli (Moleschott's Untersuchungen Bd. VII, p. 1) nachgewiesen.

Alle diese Bestimmungen sind im Sinne der Psychophysik, wie sie von Fechner begründet ist, »Schwellenwerthe,« und zwar bezüglich auf »intensive Reizschwelle.« (Psychophysik I, p. 240 u. 255.)

B) Die Wahrnehmbarkeit einer Farbe ist abhängig von der Intensität der Beleuchtung.

Es giebt eine obere und eine untere Gränze der Lichtintensität für die Wahrnehmbarkeit einer Farbe, denn die Intensität der Färbung wird ebensowohl schwächer, wenn die Beleuchtung sehr stark und blendend wird, wie wenn dieselbe sehr vermindert wird. Letztere Gränze habe ich zu finden gesucht und zwar durch Beobachtung farbiger Pigmente mit Beschränkung des diffusen Tageslichtes.

Die Versuche wurden in einem Zimmer angestellt, in welches nur an einer einzigen Stelle durch die Oeffnung eines Diaphragmas, welche von 0 bis (20 Ctm.)^2 erweitert werden konnte, Licht eindrang. Vor dem Beginn der Versuche accommodirte ich mich für die Dunkelheit. In etwa 1 Meter Entfernung von der Oeffnung des Diaphragmas befanden sich die farbigen Objecte, und in gleicher Entfernung von denselben befanden sich meine Augen. Die Objecte waren theils farbige Doppelquadrate von je 10 Mm. Seite und Distanz von einander, theils gröfsere Quadrate von 60 Mm. Seite. Die ersteren befanden sich sowohl auf schwarzem, als auf weifsem Grunde; die letzteren nur auf schwarzem Grunde. Bei den Versuchen wurde, nach gehöriger Accommodation der Augen für die Dunkelheit, dem Diaphragma zuerst die kleinste Oeffnung $= (\frac{1}{4}$ Ctm.)^2 gegeben,

und notirt, was von Farben zu sehen war; dann eine Oeffnung von $(\frac{1}{2}$ Ctm.$)^2$ eingestellt und sofort bis zu (20 Ctm.)^2, oder bis alle Objecte, deren Farbe ich übrigens vorher nicht wufste, erkannt worden waren.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate einer solchen Versuchsreihe, bei der jedoch nur die Quadrate auf schwarzem Grunde berücksichtigt sind. Die Zahlen der ersten Columne bezeichnen die Gröfse der Seite, welche der quadratischen Diaphragmaöffnung gegeben worden war; daneben stehen die bei dieser Lichtmenge erkannten Farben. Wenn dieselben eingeklammert sind, so bedeutet das, dafs sie noch nicht in ihrer wirklichen Farbe erschienen.

Gröfse der Oeffnung	Doppelquadrate von je 1 Ctm. Seite und Distanz auf schwarzem Grunde
$\frac{1}{4} - \frac{1}{2} - 1$	0
$1\frac{1}{4}$	(Orange erscheint roth)
$1\frac{1}{2}$	(Orange erscheint roth)
2	Orange, Gelb, Roth, Rosa
3	Hellblau, Braun (Hellgrün)
$3\frac{1}{2}$	Hellgrün
5	Blau (Grün)
⋮	
8	Grün

In einer andern Versuchsreihe wurden die gröfseren Quadrate geprüft und ergaben Folgendes:

Gröfse der Oeffnung	Quadrate von 60 Mm. Seite auf schwarzem Grunde
$\frac{1}{2}$	Orange, Roth
$\frac{1}{2}$	(Blau)
1	Blau, Gelb, Rosa, Hellgrün

Aus diesen Versuchen ergiebt sich Folgendes:

1) *Bei sehr geringer Lichtintensität kann die Farbe einer kleinen farbigen Fläche nicht erkannt werden.* Die meisten Quadrate auf Schwarz und sämmtliche Quadrate auf Weifs waren als Doppelquadrate sichtbar, aber von ihrer Färbung war nichts wahrzunehmen. Dagegen zeigten die Quadrate eine *sehr verschiedene Helligkeit*, so dafs mehrere Nüancen von Grau sichtbar wurden.

Dieses Verhalten schien mir für die Lösung einer schwierigen Aufgabe benutzbar, nämlich zu bestimmen: *welche von zwei verschiedenartigen Farben, z. B. einem Roth und einem Blau die hellere ist?* Ich habe also die Helligkeitsgrade meiner Pigmente bestimmt bei einer Beleuchtung, bei welcher von Farbe noch nichts zu bemerken war. Ich habe die Bestimmungen bei $(\frac{1}{4}$ Ctm.$)^2$, bei $(\frac{1}{2}$ Ctm.$)^2$ und 1 Ctm.^{2} Oeffnung des Diaphragmas in dem finstern Zimmer gemacht, ohne besondere Unterschiede für die Resultate dieser drei Beobachtungsreihen gefunden zu haben, und führe daher nur meine Notirungen bei 1 Ctm.^{2} und für die Doppelquadrate von 10 Mm. Seite und Distanz auf schwarzem Grunde an:

1) Roth am dunkelsten.
2) Schmutzigroth.
3) Orange und Grün.
4) Blau und Grau.
5) Hellgrün und Hellblau.
6) Rosa und Gelb.
7) Weifs bei weitem am hellsten.

Natürlich wufste ich bei diesen Bestimmungen die Farbe der Quadrate vorher nicht.

Ich mufs gestehen, dafs mich diese Ordnung, in der sich meine Pigmente nach ihrer Helligkeit gruppiren, sehr überrascht hat, denn im gewöhnlichen Tageslichte würde ich mein Roth und Blau etwa für gleich hell halten, das Orange aber für viel heller als Blau und Grün, ich würde das Orange vielmehr dem Hellblau und Hellgrün an Helligkeit gleich schätzen. Nun ist freilich bei dieser Methode, die Heligkeiten von Pigmenten zu bestimmen, das nicht aufser Acht zu lassen, dafs die Helligkeit einer Farbe von der Menge farbiger Strahlen abhängig seyn mufs, welche im Tageslichte enthalten sind; dafs z. B., wenn viel Blau im Tageslichte enthalten ist, ein blaues Papier heller erscheinen mufs, als ein rothes Papier. Man kann daher diese Bestimmungen nur gelten lassen, wenn man das Tageslicht als das *Normallicht* gelten läfst.

2) Vergleicht man diese Ordnung der Farben nach ihrer Helligkeit mit ihrer Reihenfolge hinsichtlich ihrer Erkennbarkeit bei beschränktem Lichtzutritt, so sieht man, dafs die Helligkeit der Pigmente nicht die Ursache seyn kann, dafs dieses oder jenes Farbenquadrat bei einer geringeren Lichtintensität farbig erscheint.

3) Die Farben der *untern Seite des Spectrums* werden bei viel *geringerer Lichtintensität erkannt*, als die der oberen Seite. Das darf indefs vorläufig nur als *ungefähr* zutreffend angesehen werden, indem wir es ja bei unsern Pigmenten nicht mit reinen, den prismatischen vergleichbaren Farben zu thun haben, die Farben auch nicht ganz in derselben Reihenfolge, wie sie im prismatischen Spectrum liegen, erkennbar werden. Auffallend bleibt indefs immerhin das so sehr frühe Farbigerscheinen von Orange, Roth, Gelb und Rosa. Denn diese Pigmente sind an Helligkeit aufserordentlich verschieden von einander, was ebenso von den beiden Blau und den beiden Grün gilt; so dafs man wohl eine specifische Erkennbarkeit der Farben annehmen mufs. Mit der leichteren Erkennbarkeit der untern Spectralfarben dürfte vielleicht auch die schwierige Erkennbarkeit der überviolletten Strahlen, die ja nach Helmholtz nur bei grofser Lichtintensität und Ausschlufs alles übrigen Lichtes sichtbar werden, zu parallelisiren seyn.

4) *Der umgebende Grund hat bei schwacher Beleuchtung Einflufs sowohl auf die Erkennbarkeit, als auf die Nüance der Farben.* Orange wurde bei etwas schwächerer Beleuchtung auf Schwarz als auf Weifs erkannt; Blau eher auf Weifs, als auf Schwarz, Grün eher auf Schwarz, als auf Weifs. Indefs sind die Differenzen nicht so bedeutend, als ich nach den Erfahrungen beim indirecten Sehen erwartet hatte. Sehr auffallend ist dagegen der Einflufs des umgebenden Grundes auf die *Nüance der Farben* bei schwacher Beleuchtung. Zunächst ist über das Erscheinen der Farbe bei verminderter Beleuchtung überhaupt zu bemerken, dafs der tiefe Ton, die Sättigung der Farbe, welche die matten Papiere meist in so hohem Grade haben, durchaus

verloren geht; die Farben sind äufserst matt und unbestimmt. Das brennende Roth erscheint zuerst tief dunkel, wie ein schönes, sehr dunkles Braun; Orange erscheint sehr dunkel und rein roth; Gelb nähert sich auf Schwarz einem nicht ganz reinen Weifs, auf Weifs sieht es schmutziggrau aus, mit einem röthlichgelben Stiche; Hellgrün ist zuerst von Hellblau nicht zu unterscheiden, sowohl auf Schwarz, als auf Weifs, und sieht auf jenem viel heller aus, als auf diesem; auf Schwarz sieht es auch bei einer viel gröfseren Oeffnung des Diaphragmas, als zu seiner ersten Erkennung nothwendig ist, immer viel mehr grau aus, als auf weifsem Grunde. Dasselbe gilt von dem gesättigten Blau, welches in vollem Tageslichte sehr lebhaft und schön gefärbt ist: bei $(5\ \text{Ctm.})^2$ sieht es auf schwarzem Grunde überwiegend grau aus und hat nur einen blauen Stich, es erscheint noch viel grauer, als z. B. das blaugraue Packpapier; auf weifsem Grunde ist es fast schwarz, hat aber aufser dem tiefblauen Schimmer eine eigenthümliche Weichheit. Ganz ähnlich, nur noch auffallender verhält sich Grün, welches im vollen Tageslichte etwa die Farbe der (dunkleren) Lupinenblätter hat, bei $(7\ \text{Ctm.})^2$ aber auf Schwarz schmutzig graublau, auf Weifs dagegen völlig schwarz erscheint und erst bei $(15\ \text{Ctm.})^2$ ganz tief dunkelgrün aussieht.

5) Auch bei diesen Versuchen tritt eine ähnliche Erscheinung ein, wie beim indirecten Sehen, dafs nämlich bei den relativ geringsten Lichtintensitäten *die Färbung nur im ersten Momente des Anschauens sichtbar ist*, nach wenigen Sekunden aber ganz verschwindet.

6) Wie zu erwarten war, ist auch bei geschwächter Beleuchtung sehr wesentlich für die Erkennbarkeit der Farben *die Gröfse der farbigen Fläche*. Das geht aus den oben gemachten Angaben über die Erkennbarkeit der Farben an den 60 Mm. breiten Quadraten im Vergleich mit den Quadraten von 10 Mm. Seite sogleich hervor. Ob in dieser Hinsicht ein bestimmtes Verhältnifs zwischen Farbenmenge und Lichtintensität nachweisbar ist, werden weitere Versuche zu lehren haben.

C) Die Wahrnehmbarkeit einer Farbe ist abhängig von ihrer Verdünnung mit Weifs.

Scherffer hat schon bemerkt (Abhandlung von den zufälligen Farben), dafs von den Pigmenten, die wir benutzen können, nicht nur die eine Art von Lichtstrahlen, nach denen wir sie benennen, zurückgeworfen wird, sondern aufserdem eine beträchtliche Menge weifsen Lichtes, dessen Quantität mit der Intensität der Beleuchtung zu wechseln scheint. Wir werden also den Einflufs zu untersuchen haben, den eine Beimengung weifsen Lichtes auf die Erkennbarkeit der Farben ausübt. Masson hat eine sehr zweckmäfsige Methode angegeben, alle möglichen Nüancen von Grau mittelst einer schnell rotirenden weifsen Scheibe, auf welcher ein Sector von x Graden schwarz ist, hervorzubringen. Fig. 11, Taf. I zeigt eine solche Masson'sche Scheibe. α ist ein Stück eines Sectors, der bei schneller Rotation der Scheibe vermöge der Nachdauer des Gesichtseindruckes einen gleichmäfsigen Kranz bildet und zwar auf weifsem Grunde. Giebt man den Sectoren verschiedene Grade, z. B. 60°, 30° usw., so bekommt man $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{12}$ usw. Grau. (Masson, *Etudes de photométrie électrique* in *Annales de Chimie et de Physique* 3. *ser. T. XIV* 1845 *p.* 1829.)

Nimmt man statt des schwarzen einen farbigen Sector, so bekommt man eine sehr einfache *Methode, alle möglichen Farbennüancen so zu bilden, dafs der Antheil des Weifs und der Farbe durch Zahlen ausgedrückt werden kann.* Ich habe Sectoren mit Schwarz, Roth, Orange, Gelb, Grün und Blau, jede Farbe in Sectoren von 60°, 30°, 15°, 10°, 5°, 3°, 2°, 1°, also Nüancen von $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{24}$ usw. Farbe. (Die Beschreibung des Apparates und die Anstellung der Versuche siehe Abhandlungen der Schles. Ges. p. 83 u. f.)

Zuerst wurden Beobachtungen im diffusen Tageslichte in der Weise angestellt, dafs ich die farbigen Sectoren kannte und zusah, wie sich die Farbennüancen bei schneller Rotation der Scheibe darstellten. Ich lasse die einzelnen Angaben folgen:

Roth 60° und 30° nur heller, 15° neigt stark zu Grau,

10° grau mit röthlichem Teint, 5° noch mehr grau, 3° grau mit röthlichem Stich, oder ganz grau, 2° unbestimmt, 1° = 0. *Orange* 60° bis 3° immer farbig, aber überwiegend roth 2° und 1° wie oben. *Gelb* ebenso wie Orange. *Grün* 60° und 30° reines Grün, 15° etwas grau, 10° überwiegend grau, 5° grau mit ziemlich gelber Nüance, 3° graugelblich, 2° = ?, 1° = 0. *Blau* 60° *schön violett*, 30° ebenso, aber etwas grau, 15° noch mehr grau, mit röthlich bläulicher Nüance, 10° grau mit violettem Schimmer, 5° grau mit röthlichem Scheine, 3° sehr mattes Grau mit zweifelhaftem Anflug, 2° = ?, 1° = 0. Schwarz 60° grau mit röthlich gelbem Anflug, 30° grau mit grünlich gelbem Anflug, 15° grau mit röthlichem Anflug, 10° ebenso, 5° grau mit bläulichem Anflug, 3° mattes Grau, 2° = ?, 1° = 0.

Es ergiebt sich daraus:

1) *Dafs manche Farben bei Verdünnung mit Weifs ihren specifischen Farbeneindruck verändern*, und *bei starker Verdünnung vorwiegend grau erscheinen, mit Ausnahme von Orange und Gelb.* Zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung scheinen mir besonders zwei Momente Aufmerksamkeit zu verdienen und zwar: *a*) die *Contrastwirkung*; indem nämlich die Farbe wegen ihrer Verdünnung nur einen schwachen Eindruck macht, gleichwohl aber eine Verschiedenheit in der Helligkeit zwischen der Scheibe und dem Kranze auftritt, so fassen wir zunächst diesen *Helligkeits*unterschied auf, welcher einem dunkleren Weifs, d. h. einem Grau und einem helleren Weifs entspricht. Ob darneben noch eine Färbung sichtbar ist, wird von der Eigenthümlichkeit der Farbe abhängig seyn. Nun sehen wir aber gerade diejenigen Farben, welche unter dem kleinsten Gesichtswinkel und bei der schwächsten Beleuchtung noch farbig erscheinen, auch hier bei der stärksten Verdünnung ihren Farbeneindruck conserviren, nämlich Orange und Gelb, während Roth, Blau und Grün, welche dort einen gröfseren Gesichtswinkel erforderten, auch hier stark zu Grau hinneigen. *b*) Ein zweites Moment dürfte in dem *Auftreten von Nachbildern* zu suchen seyn. Läfst man die Scheibe

langsam rotiren, so sieht man unmittelbar an den farbigen Sector sich anschliefsend ein complementäres Nachbild auftreten. Solche Nachbilder können eine sehr bedeutende Intensität gewinnen, worüber ich genauere Untersuchungen später mittheilen werde: denn wenn ich auf einer schwarzen Scheibe einen rothen Sector von etwa 90° anbringe und die Scheibe mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 Umdrehungen in der Sekunde rotiren lasse, so bekommt die Scheibe nicht einen rothen, sondern einen grünen Ueberzug; ebenso bekommt eine Scheibe von 90° Blau und 270° Weifs unter ähnlichen Umständen einen orangefarbenen Teint. Machen wir nun die Annahme, dafs sich auch bei einer schnelleren Rotation das Nachbild geltend mache, so würde das Roth in unsern Versuchen mit der Masson'schen Scheibe durch gleichzeitiges Auftreten des bläulichgrünen Nachbildes jedenfalls an Intensität der Farbe verlieren, sich also dem Grau nähern. Das verschiedene Verhalten der einzelnen Farben würde mit dieser Annahme sehr gut stimmen, da Orange und Gelb nur sehr schwache, Blau und Roth dagegen sehr lebhafte Nachbilder, wenigstens in meinen Augen, produciren.

2) *Die Farben können in eben so starker Verdünnung mit Weifs noch von dem weifsen Grunde unterschieden werden, wie Schwarz*, nämlich bei 3° Sector, d. h. einer Verdünnung von $\frac{1}{120}$. Das ist ganz besonders auffallend bei dem sehr hellen Gelb, welches bedeutend weniger gegen den weifsen Grund der Scheibe contrastirt, als Schwarz, und gleichwohl in derselben Verdünnung mit Weifs noch erkannt werden kann. Es kann also nicht blofs die Wirkung der geringeren Helligkeit oder des Contrastes einer Farbe seyn, wodurch sie sich in der stärksten Verdünnung von Weifs unterscheidet, sondern die specifische Wirkung, die sie, abgesehen von ihrer Helligkeit, als Farbe besitzt.

Zur Festellung dieser Thatsachen wurden die Versuche mit den Masson'schen Scheiben so angestellt; 1) dafs ich nicht wufste, welcher Sector gedreht wurde, 2) dafs eine Scheibe ohne Sector zuweilen angesteckt wurde, um mich

irre zu leiten, 3) dafs jede Scheibe mit einem Sector 10 Mal, die weifse Scheibe jedoch noch öfter angesteckt wurde, so dafs ich also nach Fechner's *Methode der richtigen und falschen Fälle* (Psychophysik I, p. 93 u. f.) die Resultate controliren konnte. Die näheren Angaben habe ich Abhandlungen der Schles. Ges. p. 88 gemacht.

Mit Bezug auf die Psychophysik ist also in diesen Versuchen die *Unterschiedsschwelle* für die Verdünnung des Schwarz und der Farben mit Weifs festgestellt worden; mit Unterschiedsschwelle bezeichnet aber Fechner »*den Punkt, von wo an der Empfindungsunterschied merklich zu werden beginnt*« (Psychoph. I, p. 242 u. f.), indem der Reizunterschied eine bestimmte endliche Gröfse erreicht haben mufs, um einen Empfindungsunterschied auszulösen. Bei einem Reizunterschiede von $\frac{1}{360}$ ist der Empfindungsunterschied $= 0$, d. h. bei 1° Sector der Masson'schen Scheiben wird kein Kranz wahrgenommen; erst zwischen 2° und 3° Sector wird der Empfindungsunterschied ausgelöst, also bei einem Reizunterschiede von $\frac{1}{180}$ bis $\frac{1}{120}$.

3) Aus diesen Untersuchungen geht ebenso hervor, wie stark ein weifser Grund verunreinigt oder ungleichmäfsig seyn kann, ohne dafs wir im Stande sind, es wahrzunehmen.

D) Combination der Schwellenwerthe für die Farbenempfindung.

Die Bestimmung des »Schwellenwerthes für die Farbenempfindung« (Fechner) läfst sich nur mit Berücksichtigung *aller* der erwähnten Momente machen, nämlich: 1) der Ausdehnung der farbigen Fläche, 2) der Intensität der Beleuchtung, 3) der Umgebung, 4) der Intensität der Farbe oder der Verdünnung der Farbe mit Weifs (oder Schwarz), 5) des Retinatheiles, auf welchen das Bild fällt.

Zu der im Vorhergehenden gegebenen Bestimmung werden also noch neue Untersuchungen kommen müssen, über den Einfluss, den diese erwähnten Momente mit einander combinirt auf die Farbenwahrnehmung ausüben. Zum Beispiel wird die Frage seyn: welches ist die Gränze der

Farbenwahrnehmung bei abnehmender Beleuchtung und kleiner werdendem Gesichtswinkel? oder: wo hört die Farbenwahrnehmung auf bei gleichzeitig abnehmendem Gesichtswinkel und zunehmender Verdünnung mit Weifs? usw.

Wir wollen hier einen besondern Fall betrachten, der noch ein anderweitiges psychophysisches Interesse hat und über den ich eine Reihe von Untersuchungen angestellt habe, nämlich *den Fall, wo bei zunehmender Verdünnung mit Weifs eine Abnahme der Lichtintensität stattfindet.*

Das Grundexperiment, aus welchem Fechner sein psychophysisches Gesetz abgeleitet hat, besteht darin, dafs man die Lichtintensität zweier benachbarter, eben noch unterscheidbarer Wolkennüancen durch Vorhalten grauer Gläser vor das Auge in gleichem Verhältnisse abschwächt. Fechner hat, wie erwähnt, gefunden, dafs der Empfindungsunterschied sich nicht ändert, wenn der Lichtunterschied bei seiner Abschwächung (durch graue Gläser) ein ungeändertes Verhältnifs zu seinen in gleichem Verhältnifs abgeschwächten Componenten (den beiden Wolkennüancen) behalten hat, was sich auch so ausdrücken läfst: »der Empfindungsunterschied bleibt sich gleich, wenn das Verhältnifs der Reize sich gleich bleibt.« Unser Fall wird eine Prüfung dieses Gesetzes involviren, denn der Kranz auf der Masson'schen Scheibe und der Grund derselben bilden die beiden Componenten oder die beiden Reize, welche bei Abnahme der Beleuchtung offenbar beide gleichmäfsig abgeschwächt werden; wir werden also die Frage zu stellen haben: Ist ein im diffusen Tageslichte wahrnehmbarer Kranz auf der Masson'schen Scheibe auch bei jeder Abnahme der Beleuchtung, wo man die Scheibe überhaupt noch sehen kann, sichtbar?

Zu den Versuchen wurde ein Apparat, an welchem fünf Scheiben gleichzeitig gedreht werden können, in dem finstern Zimmer dem Diaphragma gegenüber so aufgestellt, dafs die Scheiben von demselben, und auch von meinen Augen etwa 1 Meter entfernt waren. Ich steckte die Scheiben im Finstern an, liefs dieselben von einem Gehülfen drehen und

stellte die kleinste Oeffnung des Diaphragmas für den Lichtzutritt ein. Ich beobachtete und notirte das Gesehene, stellte dann die nächst gröfsere Diaphragmaöffnung ein usw. bis zur gröfsten Oeffnung von (20 Ctm.)². Nachher wurde bei stillstehender Scheibe Farbe und Bogengröfse der Sectoren notirt, die Scheiben abgenommen und nach gänzlicher Verfinsterung des Zimmers neue unbekannte Scheiben angeschraubt usw. Angewendet wurden die Scheiben mit rothen, orange, gelben, grünen, blauen und schwarzen Sectoren von 60°, 30°, 15°, 10°, 5°, 3°.

Zu beobachten war aber: 1) ob ein Kranz auf den Scheiben überhaupt *sichtbar* wäre und 2) ob derselbe *farbig* erschiene. Die erstere Beobachtung giebt im Sinne der Psychophysik über die Unterschiedsempfindlichkeit, die zweite über den Schwellenwerth für die Farbenempfindung Aufschlufs. Aufserdem prüfen wir hierbei die Unterschiedsempfindlichkeit bei in gleichem Grade abgeschwächten Componenten (Kranz und Grund) der Scheiben, prüfen also das psychophysische Gesetz Fechner's. Folgendes sind die Resultate einer Beobachtungsreihe:

Sectoren		Bei Diaphragmaöffnung von: sichtbar	farbig
Roth	60°	$\frac{1}{2}$	2
	30°	$\frac{1}{2}$	3
	15°	$\frac{1}{2}$	3
	10°	2	10
	5°	4	—
	3°	10	—
Orange	60°	$\frac{1}{2}$	1
	30°	$\frac{1}{2}$	2
	15°	$\frac{1}{2}$	2
	10°	1	3
	5°	3	10?
	3°	—	20?

Sectoren		Bei Diaphragmaöffnung von: sichtbar	farbig
Gelb	60°	$\frac{1}{2}$	2
	30°	$\frac{1}{2}$	3
	15°	2	4
	10°	20	20
	5°	20?	20?
	3°	—	—
Grün	60°	$\frac{1}{2}$	(3) 10
	30°	$\frac{1}{2}$	(4) 10
	15°	$\frac{1}{2}$	(5) 20
	10°	$\frac{1}{2}$	(5) 20
	5°	4?	—
	3°	—	—
Blau	60°	$\frac{1}{2}$	2
	30°	$\frac{1}{2}$	2
	15°	$\frac{1}{2}$?	3
	10°	1	20
	5°	3	20
	3°	10?	—
Schwarz	60°	$\frac{1}{2}$	
	30°	$\frac{1}{2}$	
	15°	$\frac{1}{2}$	
	10°	$\frac{1}{2}$	
	5°	2	
	3°	—	

Zu dieser Tabelle ist noch zu bemerken, dafs die Zahlen mit Fragezeichen bedeuten, dafs ich in meinem Urtheile schwankend war, ferner für die unter Grün eingeklammerten Zahlen, dafs bei der Oeffnung des Diaphragmas, welche diese Zahlen anzeigen, der Kranz der Scheiben zwar farbig, aber nur unbestimmt bläulich grünlich erschien, und erst bei der daneben stehenden nicht eingeklammerten Zahl als grün erkannt wurde.

Folgendes sind die Resultate:

1) Für Fechner's psychophysisches Gesetz ergieb sich aus den Beobachtungen, dafs Helligkeitsunterschied geringen Grades nicht mehr empfunden werden könne wenn die Componenten in gleichem aber hohen Grade ab geschwächt werden oder, *dafs die untere Gränze des Fech ner'schen Gesetzes in diesen Versuchen überschritten wor den ist.* (cf. Fechner, Psychophysisches Gesetz p. 463) Kränze nämlich, welche bei Tagesbeleuchtung oder auch bei hellerer Beleuchtung mitteltst einer grofsen Diaphrag maöffnung erkannt wurden, konnten bei Verkleinerung de Oeffnung überhaupt nicht mehr wahrgenommen werden Dafs indefs dadurch das Gesetz nicht umgestofsen wird sondern dafs diese untere Gränze höchst wahrscheinlich durch Auftreten subjectiven Lichtes gesetzt wird, wie Fech ner bereits angegeben hat, habe ich Abhandlungen de Schles. Ges. 1861, I. §. 31 ausführlich besprochen.

2. Auch bei diesen Versuchen zeigen sich in Ueber einstimmung mit den Befunden bei verbreitetem Tageslicht *keine bedeutenden Unterschiede in der Wahrnehmlichkeit zwi schen den Kränzen der farbigen und denen der schwarze Sectoren.* Sichtbar waren die Kränze fast durchgängig be denselben Gröfsen der Sectoren und der Diaphragmaöff nung für farbige und schwarze Sectoren.

3) Die Sichtbarkeit des Kranzes ist fast immer be kleinerer Diaphragmaöffnung, also bei geringerer Helligkei eingetreten, als die Wahrnehmbarkeit der Farbe. Nur be den gröfsten Sectoren von Orange (60°, 30°) und vo Blau (60°) sind beide gleichzeitig und zwar bei der ge ringsten Helligkeit wahrgenommen worden.

4) Je mehr eine Farbe mit Weifs gemischt ist, ein um so gröfsere Lichtmenge ist erforderlich, damit sie al Farbe empfunden werde, denn je kleiner die Sectoren sind um so gröfser mufs die Oeffnung im Diaphragma seyn, wen Farben empfunden werden sollen.

5) Die verschiedenen Farben zeigen gegen einande keine bedeutenden Differenzen im Farbigerscheinen, lasse

sich indefs in dieser Beziehung etwa so gruppiren: 1) Orange, 2) Blau und Gelb, 3) Roth, 4) Grün.

(Fortsetzung folgt.)

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 7, Taf. I. Apparat zur Untersuchung des Raumsinnes im Auge beim Ueberspringen des elektrischen Funkens.

A der mit Ziffern und Buchstaben bedruckte Bogen, welcher um die Walzen *aaaa* gerollt werden kann, welche in senkrechter Richtung 2 Fufs von einander entfernt sind. Der Bogen ist 2 Fufs breit und 5 Fufs lang. Die Walzen liegen in dem senkrechten Rahmen *bb*, *bb*, welcher auf dem Brette *ccc* dem hinter der Röhre *C* befindlichen Auge beliebig genähert werden kann. *B* bedeutet die sich selbst entladende Riefs'sche Flasche. *C* ist eine geschwärzte Röhre zur Abblendung des Funkens von dem Auge.

Fig. 8, Taf. I. Apparat zur Untersuchung des indirecten Sehens.

In das Brett *g* ist die Stahlstange *h* eingelassen, an welcher ein Stift *C* angebracht ist, welcher dem Bogen *ab* als Drehungsaxe dient. Desgleichen ist in das Brett *g* die Stange *m* eingelassen, um welche der Blechschirm *B* mit dem Ausschnitte *d* gedreht werden kann. Bei den Beobachtungen befindet sich das beobachtende Auge senkrecht über der Stange *m* in *A*, während die Nase in dem Ausschnitte *d* Platz findet und das zweite Auge durch den Schirm *B* verdeckt ist. *C* ist zugleich der fixirte Punkt, während das indirect zu sehende Object *O* an dem Bogen von *C* nach *a* oder *b* verschoben werden kann.

Fig. 9, Taf. I ist bestimmt zu zeigen, wie sich das indirecte Sehen in verschiedenen Meridianen der Netzhaut verhält. Die punktirte Linie giebt an, in welcher Entfernung von dem Centrum der Netzhaut 2 Punkte, welche 14,5 Mm. von einander entfernt sind, noch als zwei unterschieden werden können; dasselbe bedeuten die Zahlen am Ende der Meridiane. Die Zeichnung ist auf den Raum be-

zogen, also für die Retina umzukehren. Sie ist nach Beobachtungen mit meinem rechten Auge entworfen.

Fig. 10, Taf. I. Apparat zur Untersuchung des indirecten Sehens bei veränderter Entfernung des Objects vom Auge.

Ein Stativ *a* kann auf einem Brette, welches auf dem Fufsboden liegt, nach einem zweiten Stativ *h*, welches den zu fixirenden Punkt *F* trägt, geschoben werden. In das Stativ *a* ist eine Stahlstange eingeschraubt, die mit den 3 Charnieren *b*, 1, 2, 3, artikulirt, so dafs der über den Charnieren befindliche Theil des Apparates gehoben, gesenkt und horizontal, vertikal oder schief durch Schrauben festgestellt werden kann, ohne dafs sich der Drehpunkt der Hülse *c* aus dem Lothe des Stativs entfernt. Der Theil über den Charnieren geht in eine runde Axe *d* aus, um welche die Hülse *c* gedreht werden kann; dieselbe läfst sich mittelst einer darüber befindlichen Flügelmutter festschrauben. Von der Hülse *c* geht eine Stahlstange *cf* von gehöriger Härte und Festigkeit aus, welche etwas über 1 Meter lang und mit der Hülse unbeweglich verbunden ist; sie ist in Decimeter getheilt. An dem Zapfen über den Charnieren ist ein in Grade getheilter Halbkreis *Tp* befestigt, dessen Centrum in der vertikalen Axe des Zapfens *d* liegt. Von *cf* reicht eine feine Stahlnadel als Index *i* auf *Tp*. An der Stange *cf* kann ferner eine Hülse, an der das Object *O* befestigt ist, in jeder Entfernung von *c* festgeschraubt werden. Der zu fixirende Punkt *F* ist am Ende einer 1 Meter langen Stange *Fg* angebracht, welche auf dem Stative *h* befestigt ist.

Fig. 11, Taf. I. Eine Masson'sche Scheibe. *a* der Sector, *c* ein mit einem Lochstahl ausgeschlagenes viereckiges Loch im Centrum, in welches ein vierkantiges Messingstück gesteckt wird, um die Scheibe an dem Drehapparate zu befestigen.

Breslau den 21. October 1861.

VI. *Ueber einen neuen Apparat zur Darstellung von Schwingungscurven; von Dr. F. Melde.*

Unter Schwingungscurven verstehe ich überhaupt solche Curven, in denen sich ein schwingender Punkt bewegt, sey es nun, dafs dieser auf einer schwingenden Saite oder einem andern schwingenden Körper liegt. Der erste, der über solche Curven Beobachtungen anstellte, und einige Zeichnungen davon entwarf, war bekanntlich Thomas Young, indem er eine der tiefern, mit Silberdraht übersponnenen, Saiten eines Piano-Forte's in einem dunklen Zimmer ausspannte, und auf die Punkte, deren Bahnen er beim Schwingen der Saite beobachten wollte, einen Sonnenstrahl lenkte. Späterhin hat Wheatstone auf einem anderen Wege Schwingungscurven dargestellt, indem er nicht Saiten sondern schwingende Stäbchen benutzte und das *Kaleidophon* construirte, ein Instrument, das ja seit jener Zeit in fast alle physikalische Cabinete eingewandert ist:

Lange Zeit hat man diese Figuren mehr als eine angenehme Unterhaltung für das Auge betrachtet, als dafs man ihnen eine gröfsere physikalische, speciell akustische Bedeutung beilegte, wohl gröfstentheils deswegen, weil weder Young noch Wheatstone noch irgend ein Anderer sey es durch genauere Experimente oder durch den Calcül in diese mannigfaltigen Erscheinungen das nöthige Licht zu bringen suchte. Erst im Jahre 1857 wurde dieser Zweig der Akustik wesentlich gefördert durch eine Arbeit Lissajous's, die zunächst durch einzelne Notizen in den *Compt. rend.* und später als Gesammtarbeit in den *Ann. de chim. et de phys. T. LI, p.* 147 unter dem Titel: *Sur l'étude optique des mouvements vibratoires* veröffentlicht wurde. Eine geeignete Zusammenstellung zweier Stimmgabeln, unter Anwendung optischer Hülfsmittel, wie Planspiegelchen, Fernröhre, Mikroskope, setzte den genannten Physiker in den Stand, eine Gruppe von Schwingungscurven zu beobachten,

deren nähere Betrachtung zu folgenden wichtigen Resultaten führte:

1) Man ist aus dem Anblick einer Curve, *also mit Hülfe des Auges*, im Stande, das Intervall zu erkennen, welches zwei tönende Stimmgabeln mit einander bilden.
2) Dieser Anblick gestattet sogar, die, in einem bestimmten Momente, zwischen den beiden Stimmgabeln bestehende Phasendifferenz zu erkennen, ein Umstand, der sich mit Hülfe des Ohrs niemals erkennen läfst.
3) Die Dimensionen dieser Curven, nach zweien zu einander senkrechten Richtungen, lassen Schlüsse zu über die relative Intensität der beiden Stimmgabeln.
4) Die Schwingungscurven lassen sich speciell benutzen bei dem Studium der Saitenschwingungen und der sogenannten Schwebungen; sie zeigen ferner interessante stereoskopische Eigenschaften.
5) Diese Curven geben ein neues Mittel ab, um die *absolute* Zahl der Schwingungen einer Stimmgabel zu bestimmen mit einer Genauigkeit, welche von der, bei der Scheibler'schen Methode stattfindenden, nicht übertroffen wird, und aufserdem im Vergleich zu dieser Methode, durch einfachere Operationen erreichbar ist.

Diese Umstände bewogen mich, den Schwingungscurven längere Zeit hindurch meine Aufmerksamkeit zu schenken, und zwar zunächst einen Apparat zu construiren, der die weitläufigen Operationen und optischen Hilfsmittel entbehrlich macht, welche die Methode Lissajous's bei der Darstellung der Schwingungscurven erfordert, der ferner in weit allgemeinerer Weise, als es die letztere Methode gestattet, zur Darstellung von Curven benutzt werden kann, indem man mit dessen Hülfe im Stande ist:

1) Die Schwingungscurven zu erzeugen, die als die resultirende Bewegung aus *zweien unter einem beliebigen Winkel gegen einander geneigten geradlinigen Vibrationsbewegungen* zu betrachten sind.
2) Die Schwingungscurven zu erzeugen durch das Zu-

sammenwirken *zweier Vibrationsbewegungen, von denen die eine geradlinig, die andere elliptisch ist.*

3) Schweifsungscurven zu erzeugen durch das Zusammenwirken *zwei elliptischer Vibrationsbewegungen.*

Der zu diesem Zwecke construirte Apparat ist in Fig. 12, Taf. I in $\frac{1}{5}$ d. natürl. Gröfse dargestellt. *K* ist eine Klemme, aus Holz gefertigt, welche mittelst der einen Schraube an eine Tischecke oder ein Fensterbrett eingeschraubt werden kann, und deren andere Schraube den Zweck hat, zunächst auf ein prismatisches Holzstückchen zu wirken, und dann zwischen diesem und dem übrigen Theile der Klemme Stahllamellen oder auch cylindrische Stahlstäbe fest einzuspannen. Das prismatische Holzstückchen ist in der Figur mit seiner oberen Gränzfläche sichtbar, zugleich mit dem oberen Ende einer, zum Zwecke der Einspannung cylindrischer Stäbe, angebrachten Falze; seine Führung erhält das prismatische Stück durch zwei, in ihm befestigte und in zweien, im vordern Klemmtheil angebrachten Löchern, sich bewegende Stifte. Ebenso wie die Klemme *K*, hat auch die, aus Messing angefertigte, Klemme *k* einen doppelten Zweck zu erfüllen. Mittelst des einen Schräubchens läfst sie sich an dem obern Ende der Lamelle *L* oder auch des cylindrischen Stabes *S* unter jedem beliebigen Winkel im Azimut feststellen; das andere Schräubchen dient dazu, um das eine aufgeschlitzte Ende der Klemme *k* wieder mehr oder weniger zusammenzuschrauben und auf diese Weise das Stahllamellchen *l* oder das cylindrische Stahlstäbchen *s* festzuklemmen. Die obersten Enden der beiden Lamellen *L* und *l* sowie der cylindrischen Stäbe *S* und *s* sind in ganz gleicher Weise wie bei dem Wheatstone'schen Kaleidophon mit vergoldeten Messingknöpfchen versehen, um die Bewegungen, die sie machen, durch den Reflex des Lichtes, gehörig hervorzuheben.

Nach dieser Erläuterung gehe ich über zur Auseinandersetzung der Erscheinungen, die sich mit Hülfe des Apparates darstellen lassen. Nehmen wir an, die Lamelle *L* sey in vertikaler Lage in der Klemme *K* befestigt, und auf dem

obern Ende von L die Klemme k und hierin das Lamellchen l festgeschraubt, so sind es zunächst zwei Ebenen, welche ihrer Lage nach aufgefafst werden müssen, nämlich eine Ebene, die man sich durch die Verticalaxe und senkrecht zur breiten Fläche von L, und eine Ebene, die man sich durch die Verticalaxe und senkrecht zur breiten Fläche von l gelegt denken kann; die erstere werde einfach mit E, die letztere mit e bezeichnet. Wird nun L und hiermit die Verbindung von k und l, unter Vermeidung aller Torsion, aus der Ruhelage herausgebracht und sich dann selbst überlassen, so wird das ganze System $L + k + l$ in eine schwingende Bewegung gerathen, wobei jeder Punkt dieses Systems eine ebene Curve beschreibt, deren Ebene parallel liegt der Ebene E, wobei speciell der obere Endpunkt von l sich in einer Curve bewegt, deren Projection auf eine Horizontalebene sich als gerade Linie darstellt, die wir mit pq bezeichnen wollen. Wird nicht das ganze System sondern nur das Lamellchen l unter Vermeidung jeder Torsion aus der Ruhelage herausgebracht, so wird l Schwingungen ausführen, wobei jeder Punkt von l eine Curve beschreibt, deren Ebene parallel der Ebene e liegt, wobei speciell der obere Endpunkt von l sich in einer Curve bewegt, deren Projection auf eine Horizontalebene sich als gerade Linie darstellt, die wir mit $p_1 q_1$ bezeichnen wollen, die mit pq im Allgemeinen einen Winkel $= \varphi$ bildet, der offenbar gleich dem Neigungswinkel von E und e ist. Ist die Bewegung rasch genug und blickt das Auge in verticaler Richtung von oben nach unten auf das erleuchtete Endknöpfchen von l, so würde es im ersteren Falle eine leuchtende Gerade pq, im letzteren Falle eine leuchtende Gerade $p_1 q_1$ erblicken. Würden nun aber beide Bewegungen, nämlich eine Bewegung des ganzen Systems, sowie die partielle Bewegung von l *gleichzeitig* eingeleitet, so leuchtet ein, dafs das Endknöpfchen von l eine Curve beschreibt, deren Projection auf die Horizontalebene sich betrachten läfst, als die resultirende Bewegung aus zweien unter einem Winkel φ gegen einander geneigten und gleichzeitig stattfindenden geradlinigen Vibrationsbewegungen pq

und $p_1 q_1$. Unter der Voraussetzung, dafs die Bewegungen rasch genug sind, würde also der von oben nach unten auf das Endknöpfchen von l sehende Beobachter eine ebene leuchtende Curve erblicken, deren Gestalt offenbar abhängt:

1) von einer Zahl n, welche angiebt, wie viel Schwingungen in einer gewissen Zeit auf pq stattfinden würden;
2) von einer Zahl n_1, welche angiebt, wie viel Schwingungen in derselben Zeit auf $p_1 q_1$ stattfinden;
3) von dem Winkel φ, den die Geraden pq und $p_1 q_1$ mit einander bilden;
4) von einer Zeitgröfse ϑ oder der Phasendifferenz, die in einem bestimmten Moment zwischen der Schwingung des ganzen Systems und der von der Lamelle l stattfindet, und
5) von der relativen Intensität der Schwingungen des ganzen Systems und der Lamelle l.

Was nun die absoluten Zahlen n und n_1 anlangt, oder auch das Verhältnifs $n : n_1$, so leuchtet ein, dafs man dieses ändern kann, einmal durch Verlängern und Verkürzen des hervorragenden Endes von L, das anderemal durch Verlängern oder Verkürzung von l, und drittens durch eine gemeinsame Aenderung der hervorragenden Enden von L und l.

In welcher Weise der Winkel φ zu ändern ist, ergiebt sich unmittelbar aus der Erläuterung über die Einrichtung des Apparats, indem man z. B. für den Fall, dafs $\varphi = 90°$ seyn soll, nur die Klemme k so zu stellen braucht, dafs die Ebene der beiden Lamellen L und l einen rechten Winkel mit einander bilden. Ebenso leicht begreift man, auf welche Weise man die Intensitäten der Schwingungen nach den beiden geradlinigen Vibrationsrichtungen zu ändern hat, indem ja jene abhängen von der ursprünglichen Ausbeugung, die den Lamellen L und l gegeben wird.

In wie weit die Gröfse ϑ geändert werden kann, soll nicht erläutert werden, und es bleiben in dieser Beziehung bei einer andern Gelegenheit eine Reihe von Bemerkungen zu machen übrig.

Die Lissajous'sche Methode gestattet diejenigen Curven darzustellen, welche entstehen, durch das Zusammenwirken zweier geradlinigen unter einem rechten Winkel gegen einander geneigten Vibrationsbewegungen. Um diese Curven mit Hülfe meines Apparates darzustellen, sorge man zunächst dafür, dafs der Winkel $\varphi = 90°$ ist, nehme hierauf die, der Arbeit von Lissajous beigegebene, Curventafel zur Hand, und suche sich eine Curvenreihe aus, die man eben darstellen will, z. B. die zweite, bei welcher also das Verhältnifs

$$n : n_1 = 1 : 2$$

ist. Nach einigem Probiren bei der Einstellung der Federn L und l wird man bald erkennen, wie beim Loslassen dieser Federn wirklich die Curven zum Vorschein kommen, die in der angenommenen Reihe gezeichnet sind. Alle Uebergänge, die den verschiedenen Werthen von ϑ angehören, stellen sich dem Auge dar; aber vielleicht noch in zu rascher Folge. Ist dieses der Fall, so verlängere oder verkürze man um ein weniges die Feder L und bald werden die Uebergänge so langsam stattfinden, dafs man sie ohne Mühe mit dem Auge verfolgen kann. Hat man auch auf diese Weise die geeignetsten Längen von L und l gefunden, deren Schwingungen eine bestimmte Curvenreihe erzeugen, so wird man auch bald die richtigen Längen für die anderen Curvenreihen auffinden können. Sucht man diese Längen zu markiren, so kann man sofort auf Wunsch eines Zuschauers die eine oder die andere Curvenreihe darstellen.

Will man diese Figuren für einen andern Winkel φ darstellen, etwa für $\varphi = 45°$, so drehe man nur die Klemme k, nachdem bei der Stellung $\varphi = 90°$ die gewünschte Curvenreihe zum Vorschein gekommen, so lange herum, bis φ etwa $= 45°$ geworden. Die Uebergänge werden nun jetzt wahrscheinlich schneller erfolgen, was jedoch leicht durch geringe Modification in der Länge von L beseitigt werden kann.

So verfährt man kurz, um die Schwingungscurven darzustellen, welche durch das Zusammenwirken zweier unter

einem beliebigen Winkel stattfindenden geradlinigen Vibrationsbewegungen erzeugt werden. Der Apparat soll aber auch zweitens solche Curven dem Auge vorführen, bei denen eine geradlinige und eine elliptische Bewegung zusammenwirken. Um dieses zu bewirken, hat man nur nöthig, statt der Verbindung von L und l eine andere zu machen, wobei entweder L durch S oder l durch s ersetzt wird. Bei einigem Nachdenken überzeugt man sich leicht, dafs es nicht einerlei ist, ob beim Zusammenwirken zweier Bewegungen, von denen die eine geradlinig, die andere elliptisch ist, erstere schneller als die andere ist oder umgekehrt. Man überzeugt sich bald, dafs diesen beiden Fällen zwei wesentlich von einander verschiedene Curvengattungen angehören. Nehmen wir zunächst an, es wäre die geradlinige Bewegung schneller als die elliptische. Um die hieher gehörigen Curven darzustellen vertausche man die Lamelle L mit dem cylindrischen Stabe S und setze eben auf S die Verbindung $k + l$. Vermöge der Art und Weise wie cylindrische Stäbe schwingen ist es nunmehr ein Leichtes das ganze System in elliptische Schwingungen zu versetzen; wird hierbei für sich die Lamelle l zum Schwingen gebracht, so leuchtet ein, wie auf diese Weise die gewünschten Curven erhalten werden können.

Will man die Curvenreihen darstellen, wobei die elliptische Bewegung schneller als die geradlinige, so setze man nur auf die Lamelle L die Verbindung $k + s$, da jetzt das ganze System die geradlinige Componente, das Stäbchen s dagegen die elliptische liefert.

Auch noch eine dritte Curvengattung läfst sich mit Hülfe meines Apparates dem Auge vorführen, nämlich die, wo zwei elliptische Bewegungen zusammenwirken. Um diese Curven darzustellen, combinire man nur S mit s, indem man zunächt S in die Klemme K spannt und oben auf S die Verbindung $k + s$ setzt.

Es ist nichts weniger als überflüssig, zu den Fällen, wo elliptische Bewegungen auftreten, d. h. wo man cylindrische Stäbe benutzt, hier schon einige Bemerkungen zu machen.

Läfst man einen an einem Ende eingeklemmten cylindrischen Stab schwingen, so ist es leicht ihn in elliptische Schwingungen zu versetzen; aber die etwa im Anfang der Bewegung stattfindende elliptische Bewegung verhält sich nicht constant, sondern geht allmählich in eine ebene Schwingung über und hierauf wieder in eine elliptische, eine Erscheinung, die man ja mit Hülfe des Wheatstone'schen Kaleidophons zu jeder Zeit wahrnehmen kann. Diese Bemerkung reicht hin, um sich zu überzeugen, dafs man in den Fällen, wo bei meinem Apparat cylindrische Stäbe benutzt werden, es mit complicirteren Erscheinungen zu thun hat, als es auf den ersten Blick scheint. Nämlich die Curven ändern ihre Gestalt nicht nur aus allen den Gründen, die bei den, aus geradlinigen Bewegungen resultirenden, Curven stattfinden, sondern auch noch deshalb, weil die eine Componente, nämlich die elliptische, sich in gesetzmäfsiger Weise nach und nach in andere Bewegungen umsetzt. Ein specieller Fall diene noch zur nähern Erläuterung. Gesetzt, wir hätten die Verbindung $S + k + s$ gemacht, und es gerade getroffen, dafs die Anzahl der Schwingungen von $S + k + s$ zu denen von s sich verhielten wie $1 : 2$, so wird in einem bestimmten Momente eine elliptische Bewegung des ganzen Systems mit einer elliptischen von s zusammentreffen können; in diesem Momente erhält man also eine Curve, die ihre Entstehungsweise zweien elliptischen Bewegungen verdankt; in einem andern Momente tritt vielleicht der Fall ein, wo $S + k + s$ ebene Schwingungen, s dagegen elliptische ausführt, und es leuchtet ein, dafs man jetzt eine Curve erblickt, die erzeugt wird, durch eine geradlinige und eine elliptische Bewegung; in einem dritten Momente ist der Fall denkbar, dafs eine geradlinige Bewegung des ganzen Systems mit einer geradlinigen von s zusammentrifft, wobei also eine Curve erzeugt wird, die der ersten Curvengattung angehört.

Die hier von mir gemachten Mittheilungen sollen den Zweck haben, die Einrichtung meines Apparats und die hauptsächlichsten Erscheinungen, die man mit dessen Hülfe darstellen kann,

äufig zur öffentlichen Kenntnifs zu bringen. Eine aus-
lichere Arbeit über die Schwingungscurven, in Verbin-
g mit einer Reihe von Curventafeln, wird demnächst
Oeffentlichkeit von mir übergeben werden. Wheat-
ne gab seinem Apparate den Namen Kaleidophon; die
nlichkeit, welche der von mir construirte Apparat mit
m gemein hat, bewog mich mit Rücksicht auf die bei
tem gröfsere Mannichfaltigkeit der Erscheinungen, die
mit meinem Apparate darstellen lassen, sowie mit Rück-
t auf die Leichtigkeit, mit der man willkührlich gewünschte
heinungen herbeiführen kann, dem Instrumente den Na-
» *Universalkaleidophon*« beizulegen. Noch will ich be-
ken, dafs man diesen, wie den bereits früher in diesen
alen beschriebenen Apparat, zur Darstellung der ste-
den Saitenschwingungen, von dem hiesigen Mechanikus
ubert ausgeführt, erhalten kann, dessen präcises Ar-
en ja wohl manchem Physiker bekannt ist.
larburg den 2. December 1861.

. *Beiträge zum Studium der Salpeterbildungen;*

von Dr. F. Goppelsröder,
Privatdocent a. d. Univ. zu Basel u. öffentl. Chemiker daselbst.

I.

unseren gemäfsigten Zonen sind zwar keine so mäch-
n Lager von salpetersauren Salzen wie in den heifsen
naten vorhanden, aber dennoch findet unter unseren
gen fortwährend eine Salpeterbildung statt, und wir kön-
beobachten wie stickstoffhaltige Materien, thierische
älle und Flüssigkeiten, Excremente, Urin, Blut, Pflanzen-
le etc. etc., in Berührung mit starken Basen wie Kali,
k etc. vermöge der Gegenwart und Thätigkeit des atmo-
rischen Sauerstoffes während ihres Zerfallens durch den

Fäulnifsprozefs jene Basen in salpetersaure Salze umwandeln. Neben den Salpeterplantagen, jenen eigentlichen Salpeterfabriken, liefert die Erde unter dem Boden der Ställe, um Miststätten herum, und wo immer Ueberreste organischer Materien der Fäulnifs preisgegeben seyn mögen, ein brauchbares Material zur Salpetergewinnung.

Am besten bekannt und von Jedem beobachtet sind aber diejenigen Nitratbildungen, welche jene Erscheinung verursachen, welche man mit dem Namen Mauerfrafs bezeichnet hat und welche sich durch schneeartige weifse krystallinische Ausblühungen an den Mauern der Wohnhäuser, vor Allem aber an den Mauern der Ställe kundgiebt.

So klein auch diese Mengen salpetersaurer Salze im Vergleich zu jenen mächtigen Lagern in den heifsen Zonen sind, so interessant ist doch das Studium dieser Producte und der verschiedenen Verhältnisse ihres Vorkommens. Erkennen wir in der Bildung der Nitrate an den Mauern unserer Häuser und Viehställe auch nur ein Schattenbild jenes grofsartigen Prozesses, welcher die Chilisalpeterlager zu erzeugen vermochte, und in den Salpeterplantagen stattfindet, so dürfen wir doch die Bildung der Nitrate hier wie dort derselben Ursache zuschreiben und dürfte ein Weiterdringen in das Studium des so verwickelten Prozesses der Nitratbildungen hier wie dort zu besserem Verständnisse der Gesammterscheinung führen.

Es wurde mir in den verflossenen Monaten Gelegenheit geboten den Salpeterfrafs an Stallmauern zu beobachten und ich ergriff deshalb diese Gelegenheit eine Reihe von Versuchen mit, dem Mauerfrafs anheimgefallenen, Mauerkalken vorzunehmen. Auf einen Punkt namentlich richtete ich vorläufig mein Augenmerk. Wie bekannt hat Schönbein die höchst interessante Beobachtung gemacht, dafs das metallische Kupfer, das Kupferoxydul und das Kupferoxyd, ferner das kohlensaure Kupferoxyd das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation der Elemente des Ammoniakes zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetriger Säure,

das heifst eines Nitritkupferdoppelsalzes zu veranlassen. Es zeigte sich hier die höchst auffallende Erscheinung, dafs der Stickstoff des Ammoniaks nur bis zu salpetriger Säure und nicht bis zu Salpetersäure oxydirt wird. In anderen Fällen geht die Bildung eines Nitrites der eines Nitrates voraus, wie Schönbein auch deutlich durch einige Versuche bewiesen hat. Wenn zum Beispiel in Luft, deren Sauerstoff durch erhitztes Platin oder auf andere Weise ozonisirt worden ist, Ammoniak verdunstet, so verwandelt sich dieses zunächst in salpetrigsaures und nicht sogleich in salpetersaures Ammoniak.

Schönbein hat in Folge seiner Beobachtungen bereits darauf aufmerksam gemacht, dafs unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehe und dafs sicherlich auch die näheren Vorgänge des Nitrificationsprozesses noch nicht genau erforscht seyen.

Durch Schönbein's Versuche aufmerksam gemacht schöpfte ich die Muthmafsung, dafs bei dem Prozesse der Nitrification salpetrige Säure gebildet werde, und ich hoffe in diesem Prozesse eine weitere Stütze für die von Schoenbein ausgesprochene Ansicht: »es gehe die Nitratbildung durch die Nitritbildung hindurch« zu finden.

Ich untersuchte bis dahin 24 verschiedene Mauerkalke, sowohl von der inneren als von der äufseren Seite der Mauer verschiedener Kuh- und Pferdeställe, und prüfte dieselben alle auf Nitrite und Nitrate. Die Methode, welche ich zur Prüfung auf Nitrite anwandte, ist die von Schönbein bekannt gemachte, welche darauf beruht, dafs die Lösungen der Nitrite mit Iodkaliumkleister und Schwefelsäure versetzt die Entstehung der Iodstärke verursachen. Zur Prüfung auf Nitrate benutzte ich die ebenfalls bekannte Methode Schönbein's, welche darauf beruht, dafs Zink und namentlich amalgamirtes Zink (das auf 100 Gewichtstheile Zink 50 Gewichtstheile Quecksilber enthält) die Nitrate zu Nitriten reducirt und somit die Gegenwart der Nitrate in einer Substanz durch die bekannte Reaction auf die Nitrite, deren Derivate, nachgewiesen werden kann.

Die verschiedenen Mauerkalke wurden mit Wasser ausgekocht und das wäfsrigere Decoct in zwei gleiche Theile getheilt. Den einen Theil stellte ich bei Seite, den anderen Theil aber behandelte ich mit Zink. Um die in Lösung sich befindenden Nitrate in Nitrite umzuwandeln, kann man entweder die Lösung während längerer Zeit mit amalgamirtem Zink zusammenstehen lassen, wobei jedoch, wenn eine genaue quantitative Reduction der Nitrate zu Nitriten bewerkstelliget werden soll, mindestens eine Zeit von 8 Stunden von Nöthen ist, während die Reduction in Zeit von 5 Minuten oder noch weniger von Statten geht, wenn man die Nitratlösungen mit Zink bei Kochhitze behandelt. Beide Theile, sowohl der mit Zink reducirte als auch der nicht reducirte, wurden dann mit einer gleich grofsen genau abgemessenen Menge Iodkaliumkleisterlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt, und zwar wurde so viel von beiden Reagentien zugesetzt, dafs von beiden ein Ueberschufs vorhanden war. Entstand dann in beiden Hälften eine gleich schwache oder starke Färbung, so durfte angenommen werden, dafs nur Nitrite in der ursprünglichen Lösung und folglich in dem Mauerkalke vorhanden gewesen seyen. War die blaue Färbung in den beiden Flüssigkeiten so stark, dafs dem Auge eine relative Beurtheilung der Stärke beider Farbennüancen unmöglich war, so wurde die nicht mit Zink behandelte Lösung auf das Doppelte oder noch mehr verdünnt.

Vor Beginn der Versuche wurden alle Reagentien, das Wasser sowohl als auch der Iodkaliumkleister und die Schwefelsäure, sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft. Das Zink wurde vor jedem Reductionsprozesse sorgfältig gereiniget. In Betreff der Schwefelsäure bemerke ich, dafs nicht jede Schwefelsäure zu den vorliegenden Versuchen geeignet ist; so habe ich aus einer hiesigen Materialhandlung eine durch ozonische Substanzen ganz schwach gelblich gefärbte Schwefelsäure bezogen, welche für sich allein schon nach einigen Minuten eine schwache Bläuung mit Iodkaliumkleister erkennen läfst. Steht einem keine chemisch reine ge-

öhnliche Schwefelsäure zu Gebote, so thut man am besten
e sogenannte rauchende Schwefelsäure, natürlich auch nur
it vielem Wasser verdünnt, anzuwenden. Mit verdünnter
uchender Schwefelsäure konnte ich bis dahin noch nie-
als mit Iodkaliumkleister eine Bläuung erhalten.

Der erste Mauerkalk, welcher mir unter die Hände kam,
ichnete sich durch die merkwürdige Eigenschaft aus, dafs
erselbe eine grofse Menge von Nitriten und keine, oder,
die angewandte Prüfungsmethode nur annähernd genau ist,
ir Spuren von Nitraten enthielt. Da ich etwas mifstrauisch
mein erhaltenes Resultat war, namentlich weil sich der
lauerkalk an einer sehr luftigen Stelle der äufseren Seite
er Kuhstallmauer befand, so wiederholte ich meinen Versuch
rei Mal. Ich machte mir jedesmal ein wäfsriges Decoct des
lauerkalkes, theilte dasselbe in zwei gleiche Hälften, kochte
ie eine Hälfte mit Zink, setzte dann zu beiden Hälften
ne gleiche Menge Iodkaliumkleister und Schwefelsäure,
ornach ich mit der durch Zink reducirten Hälfte keine
ärkere Reaction auf Nitrite als mit der anderen Hälfte
rhielt, ein deutlicher Beweis, dafs keine oder wenigstens
ur sehr geringe Spuren von salpetersauren Salzen in dem
lauerkalk vorhanden waren.

Das zweite Exemplar Mauerkalk, welches ich unter-
ichte, fand sich erst seit einem Jahre an der Aufsenseite
erselben Mauer und enthielt bereits neben einer grofsen
lenge von Nitriten ebenfalls Nitrate. Um die relativen
lengen der Nitrate und Nitrite zu bestimmen, wurden nach
lerstellung der Bläuung in den beiden Lösungen dieselben
solchem Maafse verdünnt, dafs das Auge die Farbennüance
er nicht reducirten Lösung scharf beurtheilen konnte; dann
ber verdünnte ich die reducirte Lösung, welche dunkler
ussah, so weit mit einer genau abgemessenen Menge Was-
ers, dafs nun beide Lösungen gleich stark gefärbt erschie-
en. Das Maafs der Verdünnung der reducirten Lösung,
rorin sich also nicht nur die Nitrite, sondern auch die zu
Nitrit reducirten Nitrate befanden, mufste nothwendiger-

weise ein Mittel abgeben, um ungefähr die relative Menge der Nitrate zu den Nitriten zu berechnen.

Das Nähere über die beschriebene Methode der Bestimmung, sowie über die Berechnung der relativen Mengen der Nitrite und Nitrate in ihrem gemeinsamen Gemische, werde ich in einer Fortsetzung dieser Arbeit mittheilen. Ich deute hier blofs darauf hin, dafs sich mir bei Anwendung hie und da noch kleine, mir bis jetzt noch unerklärliche Schwierigkeiten darbieten, welche aber durch ein fortgesetztes Studium hoffentlich zu überwinden seyn werden. Auch läfst sich hoffen, dafs in nicht ferner Zeit auf obiges Verhalten der Nitrite eine Titrirmethode sowohl für Nitrite als auch für Nitrate werde gegründet werden können.

Auf einen Punkt habe ich noch aufmerksam zu machen, welcher in näheren Betracht gezogen zu werden verdient. Die Mauerkalke enthalten nämlich alle etwas Ammoniak oder ammoniakalische Salze, welche durch Kochen mit Zink auch in Nitrite übergeführt werden und also die Bläuung in derjenigen Lösung vermehren sollten, welche mit Zink gekocht wurde. Ich überzeugte mich jedoch, dafs die Menge ammoniakalischer Salze im Vergleiche zu der Menge von Nitriten und Nitraten so gering ist, dafs ihre Anwesenheit und Wirkungsweise bei Anwendung vorliegender provisorischer Bestimmungsmethode durchaus keinen Fehler in der Berechnung verursacht. Nach der Reduction der Lösungen in der Kälte, wo das Zinkamalgam auf das Ammoniak nicht in obiger Weise zu wirken vermag, erhielt ich nach Zusatz von Iodkaliumkleister und Schwefelsäure durchaus dieselbe Stärke der Bläuung wie nach 5 Minuten langem Kochen.

Gleich wie mit dem zweiten Mauerkalk verhielt es sich mit einem dritten von einer anderen Stelle der Aufsenseite einer zweiten Mauer desselben Kuhstalles. Hier fand ich sowohl Nitrite als auch Nitrate vor; doch überwog hier die Menge der Nitrate bedeutend diejenige der Nitrite. Dampfte man die eine Hälfte des wäfsrigen Auszuges ab, glühte man den Rückstand, und löste ihn wieder zu der-

selben Menge Flüssigkeit auf, so erhielt man mit dieser Hälfte eine weit dunklere blaue Reaction auf Nitrite als mit der anderen; ein Beweis, dafs in dem fraglichen Mauerkalke neben den Nitriten noch Nitrate enthalten sind. In sieben anderen Mauerkalken fand ich eine sehr grofse Menge von Nitriten und eine nur sehr geringe Menge von Nitraten vor. Wieder in fünf anderen Mustern fand ich das umgekehrte Verhältnifs, indem sie eine gröfsere Menge Nitrate als Nitrite enthielten. Bei vier Mauerkalken hielten sich die Mengen der Nitrite und Nitrate so ziemlich das Gleichgewicht. Endlich fand ich unter den vierundzwanzig Mauerkalken nur fünf vor, welche blofs Nitrate und keine Nitrite enthielten.

Nachdem ich so verschiedenartige Zusammensetzung in Bezug auf Nitrat- und Nitritgehalt bei den Mauerkalken selbst einer und derselben Lokalität, ja sogar einer und derselben Mauer, gefunden hatte, suchte ich vergebens nach einer bestimmten Erklärung der Umstände, in welchen die Nitrification bei der Bildung von Nitriten stehen bleibt oder bis zu derjenigen von Nitraten fortschreitet. Dort fand ich an den verschiedenartigsten Stellen der Aufsenseite der Mauer eine grofse Menge Nitrite und nur wenige Nitrate, hier wieder an der Innenseite der Mauer, wo der Luftwechsel lange nicht so regelmäfsig stattfindet, nur Nitrate und keine Nitrite, oder wenigstens nur wenige Nitrite.

Es müssen nothwendigerweise aufser dem Sauerstoff noch andere Momente das Maafs der Oxydation des freien oder gebundenen Stickstoffes beherrschen. Am allernächsten liegt die Idee, dafs das verschiedene Verhalten der Mauerkalke nicht allein in der äufseren Umgebung derselben, sondern in ihrer eigenen chemischen Zusammensetzung zu suchen sey. Darüber können uns allerdings nur die genauesten quantitativen Analysen der Mauerkalke der verschiedenartigsten Lokalitäten Aufschlufs ertheilen und namentlich möchte es von besonderem Interesse seyn den quantitativen Gehalt der Mauerkalke an organischen Sub-

stanzen, Eisenoxydul- und oxydsalzen, ammoniakalischen Salzen und Feuchtigkeit zu prüfen, an welcher Arbeit ich bereits begonnen habe, und worüber ich später Mittheilungen machen werde. Die vielen blofs qualitativen Versuche, welche ich mit Mauerkalken angestellt habe, leiteten mich zu keinem sicheren Schlusse über den Einflufs der verschiedenartigen Bestandtheile der Mauerkalke auf die Nitrit- und Nitratbildung. Ich begnüge mich daher einstweilen damit, aufmerksam gemacht zu haben, wie unvollkommen bis dahin der Mauerfrafs und die Nitrification überhaupt studirt war. Man hatte sich damit begnügt das Endresultat, nämlich die salpetersauren Salze, nachgewiesen zu haben; der Gegenwart der salpetrigsauren Salze hat man aber nicht nachgeforscht. Und doch ist es vom gröfsten Interesse alle die verschiedenen Mittelstadien zu erforschen, als deren Endresultat erst wir den Salpeter oder die salpetersauren Salze überhaupt zu betrachten haben.

Ueberraschend ist es, in welch kurzer Zeit in der blofsen Atmosphäre der Kuhställe die Nitrite und Nitrate gebildet werden.

Am 29. Juli 1861 stellte ich in einem Kuhstalle auf einen erhöhten Schaft einen Teller, auf welchem sich gewöhnlicher Mauerkalk befand, der durch wiederholtes Auskochen mit destillirtem Wasser von jeglicher Spur von Nitriten und Nitraten befreit worden war. Der Mauerkalk war vor Staub usw. vollständig geschützt. Am 11. August fand ich noch keine Spur von Nitriten und von Nitraten in dem Mauerkalke; aber am 19. August, also kaum nach Verflufs eines Monates, konnte ich bereits in dem, beiläufig bemerkt trockenen, Mauerkalke reichliche Mengen von Nitriten und noch weit mehr von Nitraten nachweisen. Dieser Versuch beweist auf das deutlichste, dafs die in den Kuhställen, sey es nun durch alleinige Ausdünstung der Excremente der Thiere, sey es durch die natürliche Ausdünstung der Kühe selbst, entstandene und an Ammoniak so reiche Atmosphäre die Fähigkeit besitzt in Berührung mit den Mauerkalken in diesen Nitrite und Nitrate zu erzeugen.

II.

Dafs bei der Bildung des Mauerfrafses der Procefs der Nitratbildung durch den der Nitritbildung hindurchgeht, kann ich noch nicht mit mathematischer Sicherheit beweisen. Ich habe jedoch eine Reihe von Versuchen anderer Richtung angestellt, welche so wie Schönbein's Versuche auch auf das deutlichste darthun, dafs der Bildung der Nitrate diejenige der Nitrite vorangehe.

Frischer normaler Menschenharn giebt durchaus keine Reaction, weder auf Nitrite noch auf Nitrate, während er schwach alkalisch reagirt und eine schwache Reaction auf Ammoniak giebt. Nach Verflufs von etwa 6 Stunden bemerkt man noch keine Spur einer Reaction auf Nitrite. Am 26. Juli gelassener Harn gab am 27. Morgens 8 Uhr noch keine Reaction auf Nitrite; um 12 Uhr Mittags fand ich jedoch bereits eine ziemliche Menge Nitrite darin vor. Läfst man dann solchen Harn noch länger der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, so beobachtet man nach längerer Zeit einen Punkt, wo derselbe keine Spur mehr von Nitriten, aber eine reichliche Menge von Nitraten enthält. Die Nitratbildung geht hier sichtbar durch die Nitritbildung hindurch.

Schliefst man aber denselben Harn in ganz frischem Zustande in ein wohl verschliefsbares Gefäfs ein, wo er vor Luftzutritt völlig geschützt ist, so reagirt er selbst nach vielen Monaten nicht auf Nitrite und Nitrate, wohl aber stark auf Ammoniak. Bringt man ihn alsdann an die Luft, so braucht er viel längere Zeit zur Bildung von Nitriten als der im frischen Zustande sogleich an die Luft hingestellte.

Wie der Urin, so verhalten sich die festen Excremente; frische Excremente reagiren weder auf Nitrite noch auf Nitrate; während ihres Verwesungsprocesses geht aber nach und nach eine reichliche Bildung von Nitriten und hernach diejenige von Nitraten vor sich. Während verwesete Excremente aus einem Stalle, wo Jahre lang Kaninchen sich befunden hatten, eine starke Reaction auf Nitrite und eine

schwache Reaction auf Nitrate gaben, reagirten andere mehr der Verwesung anheim gefallene Excremente nur sehr wenig auf Nitrite und sehr stark auf Nitrate.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigte mir eine Sorte gewöhnlichen käuflichen Guanos; bei einem Reichthum an Ammoniak von etwa 67 Proc. und einem grofsen Gehalte an organischen Substanzen enthielt derselbe auch nicht die leiseste Spur von Nitriten und Nitraten. Sobald ich ihn aber mit Wasser befeuchtet der Luft aussetzte, bemerkte ich schon nach kurzer Zeit (einigen Stunden) in dem filtrirten Wasser eine reichliche Menge von Nitriten, während noch keine Nitrate nachzuweisen waren. Am Ende von drei Wochen aber waren lauter Nitrate in dem wäfsrigen Auszuge enthalten: wiederum ein Beispiel dafür, dafs die Nitratbildung durch die Nitritbildung hindurchgeht und dafs sicherlich das Wasser eine wichtige Rolle bei der Nitrit- und Nitratbildung spielt.

III.

In den obigen Mittheilungen habe ich gezeigt, wie beim Mauerfrafse neben den salpetersauren Salzen eine reichliche Menge salpetrigsaurer Salze nachzuweisen ist, wie ferner die Bildung der Nitrate durch diejenige der Nitrite hindurchgeht. Durch nachfolgende vorläufige Notizen möchte ich schliefslich noch darauf hinweisen, von welcher Bedeutung die genaue Erforschung des Nitrificationsprocesses, vor Allem aber derjenigen Producte, deren Bildung der der Nitrate vorangeht, auch für die Agricultur- und Pflanzenchemie, sowie für die Physiologie überhaupt werden dürfte.

Mehrere Ackererden wurden auf einen Gehalt an Nitriten und Nitraten geprüft; in einigen konnte ich weder Nitrite noch Nitrate nachweisen; für andere aber stellte sich ein kleiner Gehalt an Nitraten heraus.

Sehr interessant scheint mir der Umstand zu seyn, dafs viele Ackererden und namentlich solche, welche reich an Humussubstanzen sind, in eminentem Grade die Eigenschaft

besitzen, salpetersaure Salze in salpetrigsaure umzuwandeln. Ich befeuchtete eine humusreiche Ackererde mit Salpeterlösung und konnte schon nach 18 Stunden eine sehr grofse Menge von Nitriten in dem wäfsrigen Auszuge erkennen, während eine andere Ackererde in viel längerer Zeit mit einer gleich grofsen Menge Salpeterlösung unter denselben Umständen bei gewöhnlicher Temperatur keine Spur des Kalisalpeters zu reduciren vermochte.

Die Ackererde eines kleineren Runkelrübenfeldes hiesiger Gegend zeigte auch in eminentem Maafsstabe diese reducirende Eigenschaft; stand dieselbe auch nur einen Tag lang mit einer Salpeterlösung zusammen, so war der gröfste Theil des Salpeters in Nitrit umgewandelt. Sie selbst aber enthielt in ihrem unveränderten Zustande, wie sie dem Felde entnommen worden war, nicht die leiseste Spur von Nitriten, aber eine grofse Menge von Nitraten.

Wie reimt sich nun aber die Abwesenheit von Nitriten und Abwesenheit von Nitraten in der Ackererde mit deren reducirendem Vermögen? Ich habe noch keine Erklärung für dieses sonderbare Verhalten finden können.

Was die Runkelrübe anbetrifft, so läfst sich eine grofse Menge salpetersaurer Salze, aber keine Spur von salpetrigsauren Salzen in ihr nachweisen, und zwar sowohl in den Wurzeln als auch in der eigentlichen Rübe und in den Blättern.

Die Runkelrübe besitzt in eminentem Grade die Eigenschaft die Nitrite in Nitrate umzuwandeln. Zieht man eine junge Runkelrübe in einer Ackererde auf, welche vorher ganz von Nitraten durch Auskochen mit Wasser befreit worden war, welcher man aber alle diejenigen Salze wieder zugesetzt hatte, die durchs Wasser daraus erfernt worden waren, und begiefst man während des Wachsthums der Rübe die Erde von Zeit zu Zeit mit einer schwachen Lösung von salpetrigsaurem Kali, so kann man nach gehöriger Entwicklung der Pflanze auch nicht in einem einzigen ihrer Organe salpetrigsaure Salze nachweisen, während eine reichliche Menge von Nitraten darin vorhanden ist. In dem

wäfsrigen Decoct der Erde läfst sich eine starke Reaction auf Nitrite erhalten.

Den Würzelchen, welche weit ausgebreitet in der Erde sich verzweigen, verdankt sicherlich die Runkelrübe ihre Kraft der Ueberführung der Nitrite der Erde in Nitrate und die Gegenwart dieser in ihren verschiedenen Organen.

Bei obigem Versuche mufs man wohl Sorge tragen, dafs der Ackererde nicht eine zu grofse Menge Nitrite zugegeben werde, weil sonst die Pflanze darin vollkommen abstirbt, ohne dafs aber in ihren Organen auch nur die leisesten Spuren von Nitriten vorgefunden werden könnten. Hat nun die Runkelrübe während ihrer Lebzeit das Vermögen, die Nitrite in Nitrate umzuwandeln und die Eigenthümlichkeit nur diese in sich aufnehmen zu können, so schwindet nach ihrem Tode mit ihren Lebensfunctionen auch jene überführende Eigenschaft und wirken nunmehr die einzelnen Theile, wie gewöhnliche organische Substanzen. Zerschneidet man die Runkelrübe in einzelne kleine Scheiben und läfst man diese an der Luft austrocknen bis sie schwärzlich aussehen, so bemerkt man wie nach und nach der Nitratgehalt verschwindet und allmählich die Nitrite auftreten, bis endlich nur solche in ihnen zu finden sind.

Was das Vermögen mancher Ackererden anbetrifft die Nitrate in Nitrite umzuwandeln, so mufs es in einem gewissen Verhältnisse zu deren Gehalt an Humussubstanzen stehen. Befreit man die Ackererde von ihrem Gehalt an Nitriten und Nitraten durch kochendes Wasser, gieſst man nach und nach unter tüchtigem Umschütteln so viel übermangansaure Kalilösung hinzu bis die überstehende Flüssigkeit schwach röthlich gefärbt ist, wäscht man alsdann die Ackererde mit reinem und dann mit schwach angesäuertem Wasser aus, um alles Manganoxyd aus der Erde zu entfernen, entfernt man vollends jede Spur von Schwefelsäure, so sind die Humussubstanzen so weit oxydirt, dafs das salpetersaure Kali, welches ja nicht so leicht wie das übermangansaure Kali seinen Sauerstoff abgiebt, keine Wirkung mehr darauf ausüben kann. Läfst man so behandelte Acker-

erde mit Salpeterlösung stehen, so kann man selbst nach langer Zeit auch nicht die leiseste Spur von Nitriten darin erkennen.

Sind auch die organischen Substanzen (Humus-) nicht die einzigen Bestandtheile der Ackererde, welche die salpetersauren Salze und überhaupt diejenigen Körper zu desoxydiren vermögen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, das heifst in ozonisirtem Zustande enthalten, so verdienen doch gewifs sie vor allen anderen unsere erste Aufmerksamkeit.

Meinen heutigen Mittheilungen wird bald eine Fortsetzung folgen.

Basel den 14. September 1861.

VIII. *Ueber die Farbe des Wassers; von W. Beetz.*

Ueber die Farbe des Wassers im Meere, in Seen und in Flüssen sind erst seit kurzer Zeit Aufklärungen gegeben worden, welche auf wirklichen Untersuchungen beruhen, während man sich früher damit begnügte, die vollständige Unkenntnifs der Ursachen einer täglich beobachteten Erscheinung durch Hypothesen zu verdecken. Erst Bunsen[1]) hat den einfachen Satz ausgesprochen und experimentell bewiesen: »das chemisch reine Wasser ist nicht, wie man gewöhnlich anzunehmen pflegt, farblos, sondern besitzt von Natur eine rein blaue Färbung.« Er bemerkte diese Färbung, wenn er durch eine zwei Meter lange Wassersäule weifse Porzellanstücke betrachtete. Er erklärte die abweichende braune bis schwarze Färbung mancher Wässer, namentlich der norddeutschen Landseen, aus eingemischten

1) Liebig und Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXII, S. 44*.

huminartigen Stoffen, die grüne Färbung der Schweizer Seen und, in noch höherem Grade, der Kieselquellen Islands, aus dem, durch Spuren von Eisenoxydhydrat bedingten Farbenton des gelblichen Untergrundes und des die Quellen umschliefsenden Kieselsinters. Ganz vor Kurzem hat Wittstein[1]) durch sorgfältige chemische Untersuchungen nachgewiesen, dafs auch die grüne Farbe organischen Beimischungen ihren Ursprung verdanke. Nach ihm weicht die Farbe eines Wassers um so weniger von der blauen ab, je weniger organische Substanz es enthält. Mit der Zunahme derselben geht die blaue Farbe allmählich in die grüne, und aus dieser, indem das Blau immer mehr zurückgedrängt wird, in die braune über. Das Wasser ist um so weicher, je mehr es sich der braunen, und um so härter, je mehr es sich der blauen Farbe nähert; die Ursache liegt aber nicht in einem gröfseren oder geringeren Gehalte an organischer Substanz, sondern an Alkali, von welchem erst wiederum der Gehalt an organischer Substanz abhängt. Dieses Alkali löst die organische Substanz in Gestalt von Humussäure auf. Wenn ein Wasser nicht viel Humussäure aufgelöst enthält, so beruht diefs nicht in einem Mangel an Humussäure in dem von ihm berührten Terrain, sondern darin, dafs dieses Terrain dem Wasser nicht die hinreichende Menge an alkalischem Lösungsmittel darbot.

Nach diesen Resultaten dürfte die Frage, aus welchen chemischen Gründen einige Wasser blau, andere grün, noch andere braun erscheinen, als erledigt zu betrachten seyn. Ich erlaube mir hier nur wenige Bemerkungen über einige physikalische Erscheinungen, welche an den farbigen Wässern beobachtet worden sind.

Fast allgemein hat man früher das Wasser denjenigen Körpern zugezählt, welche eine andere Farbe im durchgehenden, wie im reflectirten Lichte haben. Newton sagt[2]): »das Wasser reflectire die violetten, blauen und grünen

1) Sitzungsber. der K. bayer. Akad. der Wissensch. in München. 1860, S. 603*.

2) *Optices lib.* I, *pars II, propos: X, exper; XVII**.

Strahlen, lasse aber die rothen leicht hindurchgehen. Graf Xavier de Maistre[1]) hält die Farbe des Wassers für blau im reflectirten, für gelblich orange im durchgehenden Lichte; Arago[2]) für blau im reflectirten, für grün im durchgehenden. Gemeinsam ist diesen drei Angaben die Ansicht, dafs das Blau des Wassers nur im reflectirten Lichte auftrete.

Bei dem Versuche, welchen Bunsen anstellte, um sich von der Farbe des destillirten Wassers zu überzeugen, handelte es sich nur um durchgehendes Licht, und doch fand er die Farbe blau. Um durch noch längere Wassersäulen hindurchschauen zu können, benutzte ich folgenden Apparat. Ein Kasten, dessen rechteckiger Boden und dessen lange Seitenwände *a*, *a'*, Fig. 13, Taf. I, aus Guttaperchaplatten verfertigt sind ist an beiden Enden durch parallele Platten von sehr weifsem, dünnem Spiegelglase *b*, *b'* geschlossen. Unmittelbar innerhalb dieser Platten sind zwei ganz ähnliche Glasplatten *c*, *c'* aufgestellt, welche nach Liebig's Methode eine silberne Spiegelbelegung erhalten haben. Aus dieser Belegung sind bei *d* und *d'* schmale Streifen herausgekratzt, wie es aus Fig. 14, Taf. I ersichtlich ist. Wirft man mittelst eines Heliostats ein Bündel directen Sonnenlichts auf den Spalt *d*, so wird dieses zwischen den beiden Spiegeln mehrmals hin- und hergeworfen; füllt man den Kasten mit einer Flüssigkeit, so ist das Licht gezwungen, wiederholentlich durch diese Flüssigkeit hindurchzugehen, und man hat es in der Hand, die Länge der zu durchwandernden Schicht durch Veränderung des Einfallswinkels der Strahlen zu vergröfsern oder zu verkleinern. Man kann diesen Versuch objectiv und subjectiv anstellen. Läfst man die Strahlen so in den Spalt *d* fallen, dafs sie nach einer gewissen geraden Anzahl von Reflexionen gerade auf den Spalt *d'* fallen, so kann man sie nach dem Austritte auf einem Schirm auffangen; die Anzahl der Reflexionen läfst sich durch allmähliche Drehung des Kastens ver-

1) *Salmonia*, 3 *Ed.*, *p.* 317; Pogg. Ann 1 Egzbd., S. 67*.
2) *Comp. rend. VII*, 219; Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 470*.

ändern. Benutzt man aber nur den beleuchteten Spalt *d*, wie einen selbstleuchtenden Gegenstand, und schaut durch *d'* in den Kasten, so sieht man nebeneinander eine Reihe an Gröfse abnehmender, dünner, mehr sich einander nähernder subjectiver Bilder des Spaltes, welche den verschiedenen Reflexionszahlen entsprechen. Ich hatte zuerst zur Anstellung einiger Versuche die Spiegel so gestellt, dafs die unbelegten Glasflächen einander zugekehrt waren. Das Licht mufste dann bei jeder Reflexion zweimal durch die Glasplatten selbst hindurchgehen. Enthielt dann das Gefäfs keine Flüssigkeit, so erschien das aufgefangene Bild nach sechs bis achtmaliger Reflexion zwar noch fast weifs; wenn man aber die neben einander liegenden subjectiven Bilder mit einander verglich, so bemerkte man, dafs jedes folgende einen etwas gelberen Anstrich hatte. Ich vermuthete, dafs diese Färbung der, nunmehr schon ziemlich mächtigen, Glasschicht zuzuschreiben sey, welche das Licht zu durchlaufen habe, und kehrte deshalb die Spiegel, welche nunmehr auf der versilberten Seite selbst polirt wurden[1]), um. Indefs auch jetzt zeigte jedes folgende Bild eine gelbere Färbung, freilich in geringerem Grade. Die Farbe ist also der eigenthümlichen Körperfarbe des Silbers, an welchem ein Theil des Lichtes diffus reflectirt wird, zuzuschreiben. Sie ist indefs, wenn die Politur recht vollkommen ist, so unbedeutend, dafs sie die weitere Beobachtung nicht stört.

Wird der Kasten bis zur Hälfte seiner Höhe mit destillirtem Wasser gefüllt, und der ganze Spalt *d* beleuchtet, so sieht man auf der auffangenden Platte den unteren Theil des Bildes blau gefärbt, während der obere Theil weifs bleibt. Schaut man durch den Spalt *d'* und zwar durch den oberen Theil des Kastens, so hat man die Reihe der mehr und mehr gelblich gefärbten Bilder; schaut man durch den unteren Theil, so erscheint jedes folgende Bild stärker blau, mit einem sehr schwachen Stich ins Grünliche, gefärbt.

1) Ich verdanke die ersten Spiegel der Güte des Hrn. Dr. Klenger hierselbst, die letzteren der des Hrn. Dr. Schindling in Doos.

Ganz ebenso ist die Erscheinung, wenn man Wasser aus dem, tief blau aussehenden, Achensee in das Gefäfs giebt; ersetzt man es aber durch Wasser aus dem Tegernsee, so erscheinen schon nach wenigen Reflexionen die Bilder intensiv gelbgrün (nicht blaugrün), wiewohl mein Kasten nur 250^{mm} Länge hat. Begiefst man Gartenerde mit Wasser, läfst dieses abfliefsen, filtrirt es, und mischt es zuerst in kleinen, dann in gröfseren Mengen zu destillirtem Wasser, so geht die Färbung der Bilder zuerst in den gelbgrünen, dann immer mehr in den braunen Farbenton über, ganz wie es nach den Versuchen von Wittstein zu erwarten war. Die Farben, von denen in diesen Versuchen die Rede war, sind also auch die im durchgehenden Lichte.

Welche Erscheinungen haben nun den Gedanken an eine Zweifarbigkeit des Wassers hervorgerufen?

Newton stützt seine Ansicht auf eine Erfahrung Halley's: als dieser an einem sonnigen Tage sich in einer Taucherglocke bis zu einer grofsen Tiefe in das Meer versenkt hatte, erschien ihm die obere Fläche seiner Hand, welche durch das Meerwasser und ein Glasfenster in der Glocke direct von den Sonnenstrahlen beleuchtet wurde, rosenroth, das Wasser unter ihm dagegen und die untere Fläche seiner Hand, welche durch die, vom untern Wasser reflectirten Strahlen beleuchtet war, grün. Das Experiment ist offenbar irrig aufgefafst. Die von unten herkommenden Strahlen sind nicht vom Wasser reflectirt, sondern durchgelassen; reflectirt sind sie von fremdartigen Körpern im Wasser, namentlich vom Meeresboden. Je weiter dieser entfernt ist, d. h. je tiefer das Meer an der betreffenden Stelle ist, desto tiefer wird auch die Färbung des Wassers erscheinen; tief grün, wenn das Wasser ein grünes, tief blau, wenn es ein blaues (im durchgehenden Lichte) ist. Die Strahlen, welche von oben in die Glocke fielen, mufsten ebenfalls die Farbe des Wassers zeigen, aber in sehr viel geringerem Grade, weil die von ihnen durchlaufene Wasserschicht unter allen Umständen weit weniger mächtig ist, als die, welche die von unten eindringenden Strahlen

durchlaufen haben. Die oberen Strahlen brachten also verhältnifsmäfsig noch mehr weifses Licht, als die unteren, und daher erscheint die obere Handfläche in der Contrastfarbe, d. h. rosenroth, aus demselben Grunde, aus welchem in der blauen Grotte auf Capri neben dem tiefen Blau die Contrastfarbe Orange, auftritt.

Arago führt zur Stütze seiner Ansicht keinen Versuch an, er schlägt nur einen anzustellen vor, von welchem später die Rede seyn soll. Er führt vielmehr seine Ansicht mit den Worten ein: »die reflectirte Farbe des Wassers ist blau, die durchgelassene, wie Einige glauben, grün,« und begündet auf diese Voraussetzung die Erklärung einiger Erscheinungen. Namentlich zeigt er, weshalb die Wellen des blauen Meeres grün sind. Er betrachtet dieselben als Wasserprismen, an deren einer Fläche das weifse Tageslicht reflectirt, durch die folgende Welle hindurchgeschickt, und dadurch gegrünt wird. Man kann sich aber leicht überzeugen, dafs es sich hier bei den grünen Wellen, wie bei der grofsen blauen Wassermasse nur um durchgelassenes Licht handelt. Betrachtet man z. B. die spiegelglatte Fläche des Achensees bei vollkommner Windstille, so sieht man die Farbe von der Mitte her nach den Ufern zu allmählich aus dem tiefsten Blau in ein helles Grün, und endlich in ein gelbliches Roth übergehen. Dieses Wasser, welches sehr geringe Mengen humussaurer Salze enthält, färbt das Licht, wenn es nur durch dünne Schichten hindurchgeht, grünlich, wenn durch dickere, blau. Diese Erscheinung hat viele Analogien. Newton sagt[1]): Man mufs bemerken, dafs bei gefärbten Flüssigkeiten die Farbe sich mit der Dicke zu ändern pflegt. Z. B. erscheint eine rothe Flüssigkeit, in einem kegelförmigen Glase zwischen Licht und Auge gebracht, nahe am Boden, wo sie am dünnsten ist, blafs gelblich, etwas höher, wo sie dicker ist, goldgelb, wo sie noch dicker ist, roth, endlich wo sie am dicksten ist, gesättigt roth. Man mufs also annehmen, dafs eine solche Flüssigkeit die violetten und indigblauen Strahlen sehr leicht

1) a. a. O.

absorbire, die blauen schwerer, die grünen noch schwerer, die rothen am schwersten.

Ganz ebenso verhält es sich bei dem blaugrünen Seewasser. Es absorbirt die rothen Strahlen sehr leicht, die grünen schwerer, die blauen am schwersten. Geht also weifses Tageslicht durch eine geringe Schicht dieses Wassers bis zum Boden, und kehrt, von diesem reflectirt, in die Luft zurück, so ist es schwach gegrünt. Hat es auf beiden Wegen längere Strecken zurückzulegen, so wird es gebläut. Ebenso erscheint es grün, wenn es durch die wenig mächtige Schicht einer Welle (in die es freilich durch Reflexion an einer anderen Welle gelangt seyn mag) hindurchgegangen ist.

Ich sprach soeben von der röthlich gelben Färbung an den seichtesten Stellen, welche von so vielen Beobachtern bemerkt worden ist. Diese Farbe hängt ganz von der Beschaffenheit des Bodens ab. Am häufigsten wird derselbe aus weifslichem Sande oder weifslichen abgeriebenen Geröllen bestehen. Wären dieselben absolut weifs, reflectirten sie Farben mit gleicher Vollkommenheit diffus, so würde die röthliche Färbung gar nicht zu Stande kommen. Man braucht sich aber nur zu erinnern, dafs eine (noch ungebrauchte) poröse Thonzelle einer Grove'schen Batterie, so lange sie trocken ist, vollkommen weifs erscheinen kann, während sie mit Wasser benetzt, sich rostgelb bis fleischroth färbt. Ihre Oberfläche erlangt also die Eigenschaft, rothes Licht vorwiegend zu reflectiren. Haben nun die, den Seeboden bildenden Körper dieselbe Eigenschaft, so wird dieser Boden an denjenigen Stellen, welche von ganz dünnen Wasserschichten bedeckt sind, in der That röthlich erscheinen. Nimmt die Wasserschicht an Dicke zu, so gelangen schon weniger rothe Strahlen zum Boden, die von dort zurückkehrenden werden aber wieder vom Wasser theilweise verschluckt, und so verliert sich die rothe Farbe immer mehr, wiewohl man die Gestalten der auf dem Grunde liegenden Gegenstände noch immer deutlich unterscheidet.

Uebrigens wird auch diese rothe Färbung durch Contrast sehr erhöht. Ich habe öfter an den seichten Stellen der Aare die Beobachtung gemacht, dafs das lebhafte Roth, welches sie zeigen, sehr abnimmt, wenn man diese Stellen nicht neben dem schönen Grün des tieferen Wassers, sondern durch eine Röhre isolirt betrachtet.

Es scheint, als widerspräche eine Thatsache der Behauptung, dafs das Seewasser in dünneren Schichten grünlich, in dickeren blau sey: Ein weifser Gegenstand, wie z. B. das Ruder eines Schiffes, erscheint, zu einer ganz unerheblichen Tiefe unter die Fläche des Achensees getaucht, deutlich und rein blau, unter die des Tegern- und Königssees getaucht, intensiv grün. Das Licht, welches die weifsen Flächen, die sich in der Lage der Ruderflächen befinden, trifft, hat aber keineswegs nur die kurze Wasserstrecke von der Seeoberfläche an durchlaufen, sondern kommt von der Seite her durch eine mächtige Wassermasse, in der es die charakteristische Farbe des Sees angenommen hat. Bringt man dieselbe weifse Fläche nahe am Ufer und dem Ufer zugewandt eben soweit unter Wasser wie früher im weiteren Abstande vom Ufer, so sieht sie im Achensee fast unverändert weifs, im Tegernsee aber noch immer grünlich aus, weil die Färbung des blauen Wassers erst bei gröfseren, die des grünen schon bei sehr kurzen Strecken merklich wird.

Diese auffallend starke Färbung durch seitlich einfallendes Licht führt mich auf den Vorschlag, welchen Arago gemacht hat, um die wahre Farbe des Wassers im durchgehenden Lichte kennen zu lernen.

Man soll ein hohles, aus Glasplatten zusammengesetztes, Prisma so unter Wasser bringen, dafs das, horizontal unter der Wasseroberfläche hingehende, Licht von der Hypotenusenfläche total reflectirt wird. Poggendorff hat statt dieses Apparates einen blofsen Glasspiegel, der unter 45° gegen den Horizont geneigt ist, vorgeschlagen[1]). Ich hatte Gelegenheit, einen entsprechenden Versuch ganz beiläufig

1) Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 474*.

anzustellen, indem ich eine, an den Enden durch Spiegelglasplatten geschlossene und in der Wand mit einem Loche versehene Blechröhre dadurch mit Wasser füllen wollte, dafs ich sie in schiefer Stellung ganz unter die Seeoberfläche tauchte. Wenn die obere Glasplatte die richtige Neigung hatte, so reflectirte sie bei sonnigem Wetter im Tegernsee ein so intensiv smaragd grünes Licht, wie ich es auf anderem Wege niemals gesehen habe, im Achensee aber ein blaues Licht, wie wenn dasselbe durch eine concentrirte Kupfervitriollösung hindurchgegangen wäre. Der Vorschlag Arago's ist also gewifs treffend, und wenn er selbst Gelegenheit gehabt hätte, denselben auszuführen, so würde er von dem Gedanken, dafs das Wasser im durchgehenden und im reflectirten Lichte verschiedene Farben zeige, gewifs zurückgekommen seyn.

Die Farbe des Wassers ändert sich natürlich, sobald feste Theile in ihm suspendirt sind. Durch Einmischung solcher Körper, welche, wie die oben erwähnten Bodenbestandtheile, rothes Licht vorzugsweise diffus reflectiren, wenn sie benetzt sind, kann es dann leicht roth erscheinen; durch gröfsere Massen weifslichen Sandes, welches die Seen während eines anhaltenden Sturmes von ihrem Grunde aufgewühlt oder die Flüsse aus ihrem Bette abgerieben haben, erscheint das Wasser weit heller, als sonst. Ebenso bemerkt Simony[1]) dafs der Wolfgang- und der Attersee im Winter, wo sie am klarsten sind, schwarzgrün, im Sommer dagegen blaugrün bis himmelblau aussehen, und hält diese Färbung wesentlich bedingt durch die in der Schlammmasse vorherrschenden Mergel und grauen Sandsteine.

Bei den vorstehenden Betrachtungen ist von dem Einflusse der Färbung des Himmels und der übrigen Umgebungen gänzlich abgesehen worden. Es giebt noch immer Viele, welche in diesen Umständen den wesentlichen Grund der Wasserfarbe suchen. Jene nebensächlichen Einflüsse sind aber neben den Hauptursachen in Rechnung zu ziehen.

1) Wiener Sitzungsbericht IV. 542*.

Wenn die Seeoberfläche ganz ruhig ist, so wirkt sie als Spiegel. Die eigentlichen Farbenerscheinungen des Wassers werden um so mehr verdeckt, je mehr regelmäfsig reflectirtes Licht sich von der betreffenden Stelle aus dem Auge mittheilt; sie erscheinen am reinsten da, wo kein, oder wenig Licht regelmäfsig reflectirt wird, z. B. gegen einen dunklen Felshintergrund. Ist aber der See bewegt, so fällt die regelmäfsige Reflexion immer mehr weg, und das Ansehen der Wasserfläche verändert sich durch das Auftreten der Wellen in sehr complicirter Weise, abhängig von Uferbildung, Richtung und Stärke des Windes, und ähnlichen Umständen, welche der Seefahrer aus jenem Ansehen so gut zu erkennen, ja vorherzusagen vermag.

Ich erlaube mir noch eine Bemerkung über den Ort, an welchem die grüne Färbung vom Wasser angenommen wird. Der Tegernsee erhält sein Wasser durch mehrere Zuflüsse, unter denen die Weifsach und die Rottach die bedeutendsten sind. Nach langer Trockenheit ist das Bett der Weifsach vollkommen leer; die Gerölle, welche den Boden desselben bedecken, sind ganz trocken und fast weifs. Als nach solcher Trockenheit ein Regen in Aussicht stand, begab ich mich den Lauf der Weifsach hinauf, um das erste Wasser, welches den Boden benetzte, beobachten zu können. Dieses Wasser konnte keinen anderen Ursprung haben, als atmosphärischen. Trotzdem erschien die erste Menge desselben, welche hinreichend war, um, wenn man sich auf das Flufsbett niederbeugte, durch eine Stelle hindurchschauen zu können, sogleich grünlich gefärbt. Die humussauren Salze müssen also im Flufsbette bereits fertig gebildet vorliegen, und werden nur vom Wasser aufgelöst, nicht aber braucht man anzunehmen, dafs die, die Zuflüsse speisenden Quellwasser schon eine alkalische Lösung mitbringen müssen, um nachher die Humussäure auflösen zu können.

Das Wasser atmosphärischen Ursprungs in seinem festen Zustande als Eis und Schnee ist ebenfalls blau. Die Gletscher der Alpen und Islands zeigen auch dann diese

Farbe [1]), wenn die benachbarten, zum Theil von den Gletscherabflüssen herrührenden Wasser grün gefärbt sind. H. und A. von Schlagintweit [2]) schätzten die Farbe des Gletschereises in den Spalten gleich der Mischfarbe, welche ein Farbenkreisel zeigte, auf welchen 74,9 Theile Weifs, 24,3 Theile Kobaltblau und nur 0,8 Theile Grün aufgetragen waren. Osann [3]) sah das Licht in einem etwa 2 Fufs tiefen Loche in dem Gebirgsschnee tiefblau, und glaubt, dafs diese Färbung der blauen Farbe der Luft zu danken sey, welche in den oberen Schichten stärker als in den unteren gebläut sey, und ist deshalb der Meinung, dafs die blaue Farbe des Gletschereises durch die der Luft in jenen höheren Schichten erhöht werde. Aber der Versuch, auf welchen er sich stützt, gelingt mit frisch gefallenem Schnee in der Ebene ebensogut, wie oberhalb der Schneegränze. Die blaue Färbung rührt von der Farbe der vielen kleinen Eiskrystalle her, welche das Licht, in einem solchen Loche vielfach hin- und hergeworfen, durchirren mufs. Grünes Eis kann wohl nur durch das Gefrieren grüner Seen und Flüsse erzeugt werden; der atmosphärische Niederschlag und die Zusammendrückung des Hochfirns können nur zur Bildung von blauem Eise Veranlassung geben.

Erlangen im December 1861.

1) Bunsen, a. a. O. S. 47*.
2) Phys. Geogr. der Alpen, I, S. 22.
3) Verh. d. Würzb. Ges. IV., 231*.

IX. *Ueber die nähern Bestandtheile des Meteoreisens; von Freiherrn von Reichenbach.*

XIX.

Die Nadeln. Die Eisenkügelchen. Der Mohr.

Eine eigenthümlich ausgesprochene Eisenverbindung in vielen Meteoreisen besteht in äufserst feinen, streng geradlinigen *Nadeln*, welche in die Eisenmassen eingelagert sind. Sie sind auf der polirten Eisenfläche nicht sichtbar, werden aber nach der Aetzung blafs röthlichgelb, wie das Bandeisen (Tänit). Stark verdünnte Säuren lösen das Balkeneisen und Fülleisen, lassen aber nächst Bandeisen (Tänit) und Glanzeisen (Lambrit) auch diese Nadeln unangegriffen, und legen sie metallisch glänzend blofs. Sie erscheinen, obgleich vereinzelt, dennoch unter einander meistens durch den ganzen Meteoriten in einem ausgezeichneten Parallelismus. Zuweilen gelingt es, sie ihrer Längenrichtung nach in die Schnittfläche zu bekommen, wo sie dann in äufserster Feinheit zerstreute kurze glänzende Parallellinien bilden; ihre Länge überschreitet selten zwei Linien.

In den meisten Fällen werden sie quer ihrer Axe, vertical oder schief darauf geschnitten, und erscheinen dann auf der Aetzfläche als glänzende zerstreute Punkte. Doch mufs hier darauf aufmerksam gemacht werden, dafs nicht immer und nicht alle fein glänzenden Punkte auf geätzten Meteoreisen Nadeleisen sind. Es entstehen beim Aetzen vieler Meteoreisen Millionen sehr feiner *glänzender Grübchen*, welche einen ähnlichen, etwas mattern, jedoch weifsen und reichlichen Schimmer erzeugen, (worüber später mehr), während die Nadelquerschnitte röthlich gelbliche Farbe haben, und in weit geringerer Anzahl, bisweilen selbst vereinzelt, erscheinen.

Das *Vorkommen* ist an keine besondere Substanz oder Eisenart in den Meteoriten gebunden, ich habe sie in Balkeneisen (Kamacit), in Fülleisen (Plessit), in Schwefeleisen

(Magnetkies) gefunden. Zuerst habe ich sie in *Cap*, also im Fülleisen, wahrgenommen, wo die Nadeln in nicht grofser Menge, aber aus dem grauen Grunde des Fülleisens in grellem Glanze hervorleuchten und das erste Merkmal abgeben, dafs die Eisenmasse nicht ein terrestrischer Abfall, sondern ein sehr edler Himmelskörper ist. *Durango* hat zahlreiche glänzende Pünktchen und Strichelchen auf seinen Aetzflächen, die offenbar die Köpfe von durchschnittenen Nadeln sind; sie sind vermengt mehr und minder blafs röthlichgelb, und befinden sich in Fülleisenfeldern. *Texas*, *Seneca*, *Elbogen*, *Bruce*, haben in meinen Exemplaren alle im Fülleisen äufserst feine metallisch glänzende Pünktchen, die nur quer durchschnittene Nadeln seyn können.

In der Sammlung der Universität zu Göttingen, welche durch die Freigebigkeit des Hrn. Wöhler sich schon zu 100 Fallorten erhebt, befindet sich ein von diesem dorthin geschenkter *St^a-Rosa*, in dessen Fülleisen zahlreiche Nadeln zu sehen sind. Hr. Wöhler hatte die Güte, ihn mir hieher zur Ansicht mitzutheilen. *Rasgata*, den wir Hrn. Boussingault's Thätigkeit verdanken, ist ein Meteorit, der seiner eigenthümlichen Zusammensetzung nach bis jetzt ziemlich allein steht. Dafs er sich, nach Hrn. Wöhler's Analyse, mit 92,35 Eisen, 6,71 Nickel, 0,25 Kobalt und 0,35 Phosphor, von andern Meteoriten in nichts auszeichnet, ist unerwartet. Eine Zerlegung in nähere Bestandtheile ist von *Rasgata* noch nicht versucht worden und wird bei der innig feinen Verwebung seiner Componenten schwierig und bedenklich seyn. Seinem Ausschen und aller Analogie nach besteht er in seiner Grundmasse aus Fülleisen (Plessit) wie *Cap*, in die einerseits sichtlich Glanzeisen (Lambrit) in Stäbchenform, anderseits äufserst feine röthlich gelbe Nadeln eingewoben sind, welche hier die Stelle des Bandeisens (Tänits) vertreten. Sie sind aber so überaus fein, dafs sie mit dem doppelten Suchglase noch nicht erreicht werden können, sondern nur der ganzen Aetzfläche einen röthlichen Stich geben.

Sehr reichlich kommen die Nadeln im Balkeneisen (Ka-

macit) vor, zunächst in *Claiborne*. In meinen Exemplaren besitze ich sie theils im Querschnitte, theils der Länge nach auf einigen Aetzflächen liegend. Mitten unter den schimmernden Aetzgrübchen leuchten sie entlang blitzend hervor. In *Hauptmannsdorf* findet man sie zahlreich, theils auf dem Querschnitte in feinen gelblich weifsen Pünktchen, theils der Länge nach durch Aetzung blofsgelegt. Doch mufs man sich hier wohl hüten, sie weder mit dem in Linien angeätzten Blätterdurchgange, noch mit dem Schimmer der Aetzgrübchen, noch mit eingestreutem feinen Glanzeisen, (Lambrit) zu verwechseln, die alle im Aussehen den Nadeln mehr oder minder nahe kommen. Aus diesem Grunde, und weil er erst am Ende seiner Abhandlung nur mit wenigen Worten der Blättchen von sogenanntem Schreibersits erwähnt, welche in den Schnitten der Balkeneisenkrystalle (des Kamacits) liegen sollen, was höchst wahrscheinlich auf Verwechslung beruht, vermag ich die Besorgnifs nicht zu unterdrücken, dafs Hr. Neumann diese Nadeln im *Hauptmannsdorf* etwas zu wenig beachtet und bei dem verführerischen, auffallenden Parallelismus, den sie unter einander befolgen, bisweilen für Schichtungslinien genommen haben möchte. *Misteca* besitzt im Balkeneisen reichliche gelblich glänzende Pünktchen, die alle quer der Längenaxe durchschnittene Nadeln sind.

Auch in *Schwefeleisen* kommen solche Nadeln eingelagert vor. In *Madoc* sind sie zahlreich in demselben vorhanden. Von *Hauptmannsdorf* aber liegt ein Exemplar vor mir, wo im Magnetkiese tausende von lichten glänzenden Pünktchen, stellenweis dicht zusammengedrängt, unter der Lupe sich zeigen.

In den Eisenpartikeln der *Steinmeteoriten* bin ich Nadeleisen bis jetzt nicht begegnet.

Nicht gefunden habe ich die Nadeln, wenigstens in meinen und in denen der Berliner Museumssammlung nicht, in *Schwetz*, *Lockport*, *Burlington*, *Orangefluſs*, *Cabaja*, *Senegal*, *Tucuman*, *Ruff*, *Agram*, *Cosby*, *Seeläsgen*, *Tula*, *Sarepta*, auch in der ganzen Pallasgruppe nicht.

Zu einer *chemischen Untersuchung* dieses durch seinen Glanz ausgezeichnet schönen nähern Bestandtheils der Eisenmeteoriten sind wir bis jetzt nicht gelangt. Es läfst sich jedoch mit einiger Sicherheit vorhersagen, dafs sein Inhalt kaum aus etwas anderem zusammengezesetzt seyn kann, als aus Eisen und Nickel, muthmafslich in keiner andern Proportion, als in der des Bandeisens (Tänits). Wenn man die Gesammtbestandtheile betrachtet, wie sie bei den Meteoriten von *Cap, Rasgata* und *Babbsmill* in Fülleisen, und bei *Hauptmannsdorf* und *Claiborne* in Balkeneisen sich ergeben, so findet man, dafs sie qualitativ nichts anderes enthalten, als überall die Trias überhaupt, und dafs, wenn irgend ein bemerkenswerther Unterschied statt hat, dieser allein in dem etwas gröfseren Verhältnisse des Nickels zum Eisen bestehen könnte, (in Babbsmill 17 Proc., in Cap 16 Proc., in Claiborne 12½ Proc.), obwohl diefs von *Rasgata* und *Hauptmannsdorf* nicht ebenso gesagt werden kann. Es können folglich die Nadeln kaum etwas anderes seyn, als *die Substanz des Bandeisens (Tänits) in einer vollkommneren Ausbildung, nämlich als Krystalle,* was sie im amorphen Tänite nicht sind.

Bis jetzt sind diese Nadeln nicht berücksichtigt worden, und unsere neuern mineralogischen Lehrbücher thun ihrer keiner Erwähnung. Man hat den Tänit, und die nadelähnlichen Stäbchen des Glanzeisens (Lambrits) oft mit ihnen verwechselt, ja nicht selten selbst das Phosphornickeleisen damit vermengt. Allein diefs sind verschiedene Gegenstände, die strenge aus einander gehalten werden müssen. Lambrit ist immer zinnweifs bis *bläulich weifs*; Tänit ist *röthlich gelb, aber formlos;* unsere Nadeln sind *röthlich gelb, aber krystallisirt.* Sie sind ein wohlcharakterisirter näherer Bestandtheil des Meteoreisens, dessen klarer Erkenntnifs nur die chemische Weihe fehlt.

Die parallele Lagerung ist dabei sichtlich durch ein bestimmtes Verhältnifs der Nadeln zum Blätterdurchgange der Quermasse bedingt.

Die Eisenkügelchen.

Ueber die Kügelchen, welche in den Steinmeteoriten wie *Utrecht*, *Borkut*, *Benares*, *Pultawa*, *Clarac*, *Kaba*, *Quenggouk* u. a. m. zahlreich vorkommen, habe ich mich in frühern Abhandlungen weitläufig ausgesprochen; ähnliches liefert uns die Pallasgruppe; dafs aber auch im Eisen ein Analogon hievon zu finden seyn könnte, dessen hatte ich mich bei jenen Untersuchungen nicht versehen. Als ich sowohl im vorigen Sommer als auch heuer die schöne Sammlung von Meteoriten der Universität zu Berlin aufmerksam durchging, fielen mir mitten im Eisen der Trias kleine runde Fleckchen auf, so vollständig kreisrund ausgebildet, als ob sie mit dem Zirkel ausgeführt worden wären. Ich gewahrte diefs zunächst an zwei Exemplaren von *Schwetz*, dann an einen schönen *Durango*, den Alex. v. Humboldt geschenkt hatte, u. a. m. Als ich diefs Hrn. G. Rose[1]), dem Vorsteher der Sammlung, als eine Neuigkeit zeigen wollte, war er bereits damit bekannt. Später nach Hause zurückgekehrt, war ich sehr begierig, die Erscheinung in meiner eigenen Sammlung aufzusuchen, worin sie bis dahin noch nicht wahrgenommen zu haben, ich mir zum Vorwurfe machte. Allein sonderbarer Weise war ich nicht im Stande, bei der angestrengtesten Aufmerksamkeit unter allen meinen Eisenmeteoriten, 67 Localitäten an der Zahl, auch nur ein einziges solches rundes Scheibchen aufzufinden. Es ist mir diefs in der That recht unangenehm. Was ich also hierüber zu sagen vermag, beruht lediglich auf den Beobachtungen, die ich in Berlin zu machen Gelegenheit hatte, wo mir mit einer Gefälligkeit Zutritt und Mufse zum Studiren der interessanten Sammlung gegönnt wurde, für welche ich meinen Dank niemals warm genug auszusprechen vermag.

Auf allen Schnitten, und in welcher Richtung sie immer geführt seyn mochten, erschienen die Scheibchen rund. Sie

1) Diese Blätter waren bereits geschrieben, als ich in gegenwärtigen Annalen Bd. 113, S. 187 der Erwähnung begegnete, die G. Rose davon bereits that.

hatten also nicht blofse Fläche, sondern körperlichen Inhalt, und ergaben sich als Kügelchen. Ihre Gröfse kam vollkommen überein mit der der Kügelchen in der Steinmeteoritengruppe von *Benares*, theils eine Linie im Durchmesser, wie die Steinkügelchen etwa in *Pultawa*, *Nanjemoy*, *Ausson*, theils abwärts kleiner bis zu Vanillekörnchen. Sie machten sich bemerklich auf mit Säure geätzten Flächen durch unangegriffen behaupteten Metallglanz und ungetrübte blanke Politur. Ihre Farbe war nicht rothgelb angelaufen, etwa wie Tänit, sondern war bläulich helles Eisengrau, wie Glanzeisen, (Lambrit). Unter der Lupe war keine Textur, sondern nur spiegelblankes Metall zu erkennen. Noch waren sie mit einem weifsen Kreise, wie mit einer Haut umfangen und safsen fest im Eisen, so dafs an ein Losmachen nicht zu denken war.

Ich sah diese Kügelchen auf *Durango*, deren 9 im Fülleisen befindlich, dann auf zwei Stücken *Schwetz*, auf denen ich 18 zählte, weiter in *Xiquipilco* 9, sämmtlich gegen den Rand hin, in *Haxuquilla* 2 bis 3 sehr kleine und, etwas abgeändert in *Orangefluss*, endlich zahlreich in *Seeläsgen*, also in sechs verschiedenen Meteoriten.

Dem äufsern Ansehen nach bin ich versucht, diese Kügelchen für Glanzeisen (Lambrit) zu halten. Zu dieser Ansicht führen mich der Widerstand, den sie den verdünnten Säuren entgegensetzen, der blanke starke Glanz und die Farbe, welche sehr licht ist und dabei ins Bläuliche hinüberzieht, ganz so wie das beim Lambrite überall der Fall ist. Dazu kommt noch, dafs ich gerade in den Meteoriten, welche Eisenkügelchen enthalten, anderen Lambrit gar nicht, oder nur sehr sparsam gesehen habe, sie somit seine Stelle einzunehmen scheinen und um so wahrscheinlicher selber sind.

Diefs Wenige ist Alles, was ich hierüber zu berichten vermag. Aber es ist genug, um die Erscheinung zu bezeichnen und sie der Aufmerksamkeit künftiger Forscher zu empfehlen. Sollten unter den Umständen, unter welchen so schöne runde Steinkügelchen sich bildeten, auch Eisen-

kügelchen haben entstehen können? Bevor der Gegenstand umfassenderen Untersuchungen unterworfen worden seyn wird, ist es unstatthaft, auch nur Muthmafsungen zu äufsern.

Der Mohr, *moiré métallique.*

Ziemlich häufig begegnet man beim Anätzen blanker Meteoreisenflächen der eigenthümlichen Erscheinung, die man in Frankreich *moiré métallique* nennt, und für welche wir kein gutes deutsches Wort haben; man hat sich mit den Ausdrücken »gewässert, geflammt, damascirt« beholfen, alles wenig passend. Das Wort »Mohr,« dafs man mitunter dafür gebraucht, knüpft an keinen verwandten Begriff an und ist wohl nichts anderes, als das übel übertragene Wort *moiré*, und »Schiller« bedeutet mehr Farbenwechsel als Glanzwechsel; Opal, Käferflügeldecken, Colibris schillern, sind aber nicht moirirt.

Man findet sie überall da, wo das Eisen deutlich in Körnchen abgesondert erscheint, wie ich dessen früher schon bei *Cosby* und andern Meteoriten Erwähnung gethan habe. Diese Körnchen zeigen sich nach dem Aetzen unterm Mikroskope schraffirt und zwar jedes einzeln nach seiner eigenen Richtung. Sie bestehen also aus Balkeneisen, (Kamacit), denn kein anderer näherer Bestandtheil des Meteoreisens besitzt Schraffirung. Indem diese nun in jedem Körnchenindividuum nach einer anderen Richtung gewendet ist, entsteht ein verschiedener Glanz, der bald stark ist, bald schwach wird, bald ganz verschwindet, je nachdem man das Licht darauf einfallen läfst und das Auge wendet. Diefs giebt dann das Wechselleuchten, den Wechselflimmer, das *moiré métallique.*

Man sieht diesen Eisenmohr ganz im Kleinen beginnen, so äufserst klein, dafs das Auge die einzelnen leuchtenden und matten Flimmer nicht mehr zu unterscheiden vermag, sieht dann die blank polirte Metallfläche nur in eine allgemeine sammetähnliche Trübe übergehen. So fand ich es auf *Charlotte, Texas, Carthago, Lockport, Nebrasca, Burlington,*

Louisiana. Besser entwickelt ist er in meinen Exemplaren von *Durango*, *Lenarto*, *Agram*, *Löwenflufs*, *Tucuman*, *Senegal;* deutlich schon zeigt sich der Mohr auf *Elbogen*, *Seneca*, *Ashville*, *Misteca*, *Ruff;* sofort auf *Zacatecas*, *Chester*, *Caille*, *Bohumiliz*, dann auf *Pallas*, *Brahin* und *Atacama*, noch stärker auf *Sarepta*, *Sevier*, *Cosby*, und endlich in der gröfsten Ausbildung auf *Cabaja*, wo die Körner einen Durchmesser von mehr als Liniengröfse erreichen.

Nicht selten hatte ich Gelegenheit zu bemerken, dafs der Mohr sich gern auf jenen Eisenmeteoriten einstellt, welche zuvor mehr oder minder im Schmiedfeuer mifshandelt worden sind. Verdächtig sind dessen viele Amerikaner. Wenn es den Leuten dort an Schneidewerkzeug mangelte, die Eisenmassen zu zertheilen, so halfen sie sich kurzweg mit dem Feuer. Viele von dort kommende Eisenmassen waren glühend gemacht und dann unter den Hammer gebracht worden, wo sie dann barsten und in beliebige Brokken zertrümmert werden konnten. Solches Schicksal haben sichtlich erlitten *Burlington*, *Misteca*, *Sevier*, *Louisiana*, *Tucuman* und *Senegal*, vielleicht auch *Ruff* und *Chester*. Wer daran zweifeln sollte, den kann ich mit einem sprechenden Beweise zur Ueberzeugung bringen. *Hauptmannsdorf* nämlich ist eine Eisenmasse, von der wir gewifs wissen, dafs sie nicht im Schmiedheerde sich befand. Dieser Meteorit ist auch gänzlich ohne Mohr auf allen seinen Schnitten. Allein bei genauer Betrachtung bemerkte ich, dafs er mit einer Art von Rand umsäumt ist, welcher eine von der Hauptmasse verschiedene Textur zeigt. Diese hat bekanntlich feines liniirtes blätteriges Gefüge, welches aber nicht bis zum Rande fortsetzt, sondern eine Linie zuvor endigt und einem körnigen Gewebe Platz macht. Dieses körnige Gewebe zeigt sich aber nicht auf den Schnitträndern im Innern des Eisens, sondern nur an denen, welche die ursprüngliche natürliche Aufsenfläche des Meteoriten begränzen. Und hier ist es, gewifs merkwürdig, — moirirt. Der ursprüngliche *Hauptmannsdorf*, wie er vom Himmel fiel, hat also einen Mantel mitgebracht, der ohne alles blätterige

Gefüge, rein aus Mohr besteht. Und nicht nur an meinen Exemplaren sieht man dieſs, sondern es findet sich sogar abgebildet in den Abdrücken, welche vor etwa 20 Jahren Partsch davon machen lieſs und die zahlreich vertheilt wurden, auch in den Mittheilungen von Hrn. Haidinger vorkommen. Darauf sieht man mit voller Deutlichkeit den körnigen moirirten Saum entlang der Gränze der Aufsenfläche laufen, während er da überall fehlt, wo die Schnitte im Innern des Eisens geführt sind. Die Ursache hiervon ist leicht aufzufinden. Indem der Meteorit im heftigsten Feuer die Atmosphäre durchflog, ward er auf seiner Oberfläche, auf welcher er brannte und Schlacke erzeugte, so heifs, dafs das natürliche liniirte Gefüge auf eine Linie tief umgeändert und ins Körnige übergeführt wurde, dieſs also gerade so in freier Naturthätigkeit, wie es unsere amerikanische Schmiede künstlich bewirken. Hier wurden die ganzen Eisenmassen in Gluthhitze gesetzt, der Körper mithin durch und durch zur mohrigen Körnung gebracht, dort in Hauptmannsdorf wiederfuhr Gluth nur auf der Oberfläche bis auf eine Linie tief dem Eisen, und dann erlangte der Meteorit auch nur auf eine Linie tiefe Körnung und Moiré. Die Erhitzung also ist es, welche der Bildung des Mohrs günstig ist und oftmals ganz allein die Ursache seiner Erscheinung ausmacht.

Das Vorkommen des Mohrs habe ich im Wesentlichen nur im Balkeneisen (Kamacit) beobachtet. In selteneren Fällen und weniger deutlich fand ich es im Fülleisen (Plessit), namentlich in *Seneca, Ruff* und in *Misteca*. In vielen Meteoriten sieht man das Balkeneisen ganz voll, dagegen das Fülleisen ganz leer daran; niemals aber sieht man es im Bandeisen oder sonst wo; *Cap, Claiborne, Arwa* sind gänzlich frei. Sein eigentlicher Sitz ist im Balkeneisen.

X. *Das Typoskop; von Prof. Dr. Emsmann zu Stettin.*

Von dem 1817 von Brewster erfundenen Kaleidoskop [1]) glaubte man anfänglich, dafs es sich bei Entwürfen von Mustern von besonders praktischem Nutzen erweisen werde. Diese Erwartung ist nicht in Erfüllung gegangen, sondern das Instrument hat eigentlich nur als beliebtes Spielzeug Verbreitung gefunden. Einen Hauptvorwurf, den man dem Kaleidoskope in Betreff seiner praktischen Verwerthung gemacht hat und der allerdings vollkommen begründet ist, hat man daher genommen, dafs sich nur Sterne abbilden und deren Wiederholung ermüdend wirkt. Es ist mir nun gelungen, diesem Mangel an Mannichfaltigkeit auf leichte Weise abzuhelfen, und ich stehe nicht an, die einfache Combination, durch welche dieses möglich wird, hier mitzutheilen, weil mir nicht bekannt, dafs sie bereits versucht worden sey.

Das Instrument, welches ich zusammengestellt habe und welchem ich den Namen *Typoskop* (Musterzeiger) beilegen möchte, bietet eine überraschende Mannichfaltigkeit von den einfachsten bis zu den zusammengesetztesten Mustern; ferner läfst sich sofort übersehen, welchen Eindruck das Muster in der Zusammenstellung machen wird, und aufserdem kann die Zusammenstellung der einzelnen Bilder auch noch einigermafsen abgeändert werden, ohne die Bilder zu stören, so dafs man über die vortheilhafteste Anordnung sofort ein Urtheil gewinnt.

Das *Typoskop* ist nichts weiter als eine Combination eines Kaleidoskopes und eines polyëdrischen Glases und zwar in folgender Weise.

Ein Kaleidoskop von etwa 5 Zoll Länge und $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser bleibt an seinem Ocularende offen und erhält noch ein das Rohr umfassendes und an demselben ver-

1) Gilb. Ann. Bd. LIX, S. 347.

schiebbares und drehbares Auszugsrohr von 6 bis 8 Zoll Länge, welches an der Kaleidoskopröhre anschliefst, nach dem Ocularende aber sich etwas erweitert, um dort ein polyëdrisches Glas in einer etwa 2 Zoll nach dem Auge zu sich etwas erweiternden Fassung aufnehmen zu können. Der Objectivbehälter ist leicht zu öffnen, indem sich das mattgeschliffene Glas mit seiner Fassung wie ein Schachteldeckel abnehmen läfst.

Diese Einrichtung bietet folgende Vortheile. Erstens kann man die Objecte leicht beliebig nach Zahl und Art abändern, je nachdem man einfachere oder zusammengesetztere Muster zu erhalten wünscht. Zweitens kann man das Kaleidoskop drehen, ohne das polyëdrische Glas in eine andere Lage zu bringen. Drittens läfst sich das polyëdrische Glas entweder allein, oder zugleich mit seinem Rohre, je nachdem es in diesem drehbar oder fest ist, drehen, ohne das Kaleidoskop zu bewegen und das Muster zu stören, wobei die Gruppirung der Bilder sich ändert. Viertens läfst sich das Rohr mit dem polyëdrischen Glase auf dem Kaleidoskope verschieben, wodurch man die das Muster bildenden Bilder einander näher rücken oder von einander entfernen kann.

Am zweckmäfsigsten hat sich das Typoskop mit drei unter 60° geneigten Spiegeln herausgestellt; aufserdem sind besonders für einfache Muster Typoskope mit zwei unter 45° oder 36° geneigten Spiegeln empfehlenswerth. Noch kleinere Winkel geben ein zu kleines Gesichtsfeld. Für Musterzeichner dürfte ein Apparat mit Kaleidoskopen von 60°, 45° und 36°, welche zu demselben Rohre für das polyëdrische Glas passen, das vortheilhafteste seyn. Das polyëdrische Glas kann aus weifsem, aber auch aus farbigem Glase geschliffen seyn. Grünes Glas ist unbrauchbar; gelbes und hellblaues wirkt besonders günstig. Es empfiehlt sich, für dasselbe Typoskop verschiedene polyëdrische Gläser zu besitzen. Als Objecte wähle man kleine Körper von farbigem Glase, sowohl eckige, als vor der Stichflamme in verschiedene Formen gezogene, ferner aus durch und

durch gefärbtem Papiere oder aus gefärbter Hausenblase geschnittene Stücken in runder, zackiger und in S förmiger Gestalt, ferner die äufserste Spitze einer Vogelfeder und dergleichen.

Die grofse Mannichfaltigkeit der Muster rührt daher, dafs man nicht den ganzen Stern, welcher sich im Kaleidoskope bildet, übersieht, sondern nur eine Zacke desselben, die eben von der verschiedenartigsten Form seyn kann. Deshalb ist es gut, das Auge nicht sowohl senkrecht auf die Mitte des polyëdrischen Glases zu richten, sondern mehr schräg durch dasselbe zu sehen. Ist ein Stern aus nur wenigen Objecten entstanden, so kann man auch diesen als Musterbild ins Auge fassen.

XI. *Ueber die Wirkung plötzlicher bedeutender Temperaturveränderungen auf die Pflanzenwelt; von H. Karsten.*

Ohne Zweifel wird es von allen Physiologen jetzt anerkannt, dafs die Gewebe gewisser Pflanzen vollkommen gefrieren können ohne ihre Lebensfähigkeit einzubüfsen, wogegen bisher die Thatsache, dafs der Kältegrad, welcher eine Pflanze tödtet, nach Umständen ein verschiedener seyn kann, von denselben bisher nicht so beachtet wurde wie sie es verdient.

An die nachtheiligen Wirkungen plötzlich eintretender grofser Temperaturwechsel auf die lebenden Pflanzen zweifelt kein Praktiker; alle haben Aehnliches beobachtet, nur ist ihnen die Art der Wirkung bisher nicht klar geworden. Jeder Gärtner weifs es, dafs besonders diejenigen gefrornen Pflanzen dem Verderben ausgesetzt sind, die in diesem Zustande von den Sonnenstrahlen getroffen werden, während die im Schatten allmählich aufthauenden leichter die-

selben Verhältnisse ertragen. Im Riesengebirge bedecken die Bauern die durch einen frühzeitig eingetretenen Nachtfrost gefrornen Georginen ihres Gärtchens Morgens vor Sonnenaufgang mit einem Korbe, wodurch sie dieselben aus dem Erstarrungszustande dem Leben zurückgeben, während die von der Sonne erwärmten dem Tode verfallen. Die Hausfrau legt ihre erfrornen Aepfel in kaltes Wasser, welches diese vor raschem Verderben schützt, indem die physikalische Constitution ihre Zellenwände erst durch plötzliches Aufthauen in der Art verändert wird, dafs die chemischen Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs der Atmosphäre mit der Pflanzensubstanz ungehindert in Thätigkeit treten können.

Die stärkere Abkühlung durch Ausstrahlung gegen den Himmelsraum, die wir besonders durch Wells kennen lernten, wirkt sicher nicht so schädlich auf eine freistehende Pflanze wie die mit diesem Standorte verbundene plötzliche Abkühlung durch Verdunstungskälte und die plötzliche Erwärmung durch die Strahlen der März- und April-Sonne. Der Rauch, den schon Plinius *(hist. nat. libr. XXIII, cap. 70)* als Ersatz der Wolken und des Windes gegen Thau und Nebel empfiehlt, wirkt sicher um so vortheilhafter, wenn er bis nach Sonnenaufgang unterhalten wird. Er mäfsigt dann nicht nur die Wärmeausstrahlung, sondern verhindert auch die plötzliche Einwirkung der Sonne auf bethaute oder gefrorne Pflanzen.

Die Bewohner der Hochthäler der Cordilleren schützen durch Rauchwolken, die sie durch Verbrennen von feuchtem Stroh und Dünger erzeugen, ihre Mais- und Weizen-Ernten, nicht sowohl vor der nächtlichen Ausstrahlung, wie Boussingault meint, als gegen Morgen besonders vor der zu plötzlichen Erwärmung der abgekühlten und etwa bethauten Pflanzen durch die Sonne. Denn wegen der erwärmenden Wirkung der Strahlen der höher stehenden Sonne wirkt der Frost in den Thälern viel nachtheiliger als auf den Höhen und nicht wegen stärkerer Ausstrahlung an ersteren Orten, die hier sicher nicht gröfser ist als auf

den Höhen, wie Wells angiebt, sondern geringer. Aus gleichem Grunde sind die an der Westseite einer Mauer, eines Gebäudes, einer Baumallee wachsenden Pflanzen mehr gefährdet als die an der Ostseite, wo sie allmählich von der aufgehenden Sonne erwärmt werden können [1]).

Schon Thouin räth diejenigen Pflanzen, welche dem Nachtfroste ausgesetzt und etwa gefroren waren, dadurch zu retten, dafs man sie vor Sonnenaufgang in den Schatten an einen nur wenige Grade erwärmten Ort bringt, um sie allmählich aufthauen zu lassen oder wenn dieſs nicht angeht, sie mit eiskaltem Wasser zu begieſsen, sobald sie von den ersten Sonnenstrahlen getroffen werden. *(Observations sur l'effet des gelées précoces. Ann. du Mus. d'hist. nat. VII., p. 8.)*

Aehnliche Ansichten sprechen Lindley *(Transact. hortic. soc. 2. ser. vol. II, p. 225)* und Decandolle *(Physiologie vegetal)* aus. Aus einer an Baumfarrn gemachten Erfahrung, die ich in der botanischen Zeitung Jahrgang 19, S. 289 mittheilte, wird es ersichtlich, dafs selbst tropische Pflanzen, welche in ihrem Vaterlande nur während der Nacht zuweilen auf kurze Zeit unter den Gefrierpunkt abgekühlt werden, eine Temperatur von — 20° auf längere Zeit ertragen und durch dieselbe gefrieren können, ohne ihr Leben einzubüſsen, wenn sie vorsichtig sehr allmählich aufgethaut werden.

Dafs überdieſs von der Beschaffenheit und dem Concentrationsgrade des Zellsaftes die Temperatur abhängig ist, welche ein Pflanzengewebe gefrieren macht, dafür sprechen schon Göppert (Ueber die Wärmeentwicklung in den Pflanzen) und Nägeli (Sitzungsbericht der bayer. Acad. der Wissensch. 1861).

Dieſs Alles weiſst darauf hin: *dafs plötzliche grofse Schwankungen der Temperatur den Pflanzen schädlich sind und sie krank machen oder tödten können, auch bei den die*

1) H. Karsten, Ueber Pflanzenkrankheiten, Wochenschrift des Vereines zur Beförderung des Gartenbaues in den königl. preuſsischen Staaten. 1861, No. 16.

Gesundheit und das Leben derselben *an und für sich nicht gefährdenden Temperaturgraden;* sowie andererseits, dafs die Extreme der für eine Pflanzenart gesetzmäfsigen Temperatur ohne Nachtheil für deren Gesundheit überschritten werden können, wenn die Pflanzen allmählich ihnen ausgesetzt werden.

Die gleichen Ursachen gaben zu einer Erscheinung Veranlassung, die im nördlichen Deutschland im vergangenen Frühjahre an den vorzeitig entwickelten Blättern von *Aesculus Hippocastanum* sich zeigte, worauf Herr Professor Braun aufmerksam machte. (Monatsber. der Acad. der Wissensch. in Berlin 1861 Juli.)

Zum Verständnifs der Entstehung dieser verkümmerten, oft sehr zierlich fiederschnittigen, ja selbst doppelt fiederschnittigen Formen der Blättchen des gefingerten Blattes ist es nothwendig nicht zu übersehen, dafs sie nur an den dem Winde ausgesetzten Zweigen sich finden und zwar dafs von diesen nur die oberen in dieser Weise geformt waren, während die unteren ebenso wie die an geschützten Bäumen oder Zweigen befindlichen Blätter sich normal entwickelt hatten, indem daraus ersichtlich ist, dafs nicht die Temperaturerniedrigung der Luft allein das Parenchym der halbentfalteten Blätter tödtete, wie der Hr. Prof. Braun diefs annimmt, sondern dafs die Ausstrahlungs- und Verdunstungskälte in Vereinigung mit der raschen Erwärmung der gefrornen Blätter durch die auf sie fallenden Strahlen der April-Sonne diefs veranlafste.

Am 24. April dem diefsjährigen kältesten Tage in Berlin für die Entwicklungsperiode dieser Blätter folgte auf eine Nacht, in der die Lufttemperatur bei heiterem Himmel und trocknem starkem Nord-Ostwinde bis auf $-2°,3$ herabgesunken war, ein sonniger Morgen, an dem der Wind mit gleicher Stärke aber aus SW mit Feuchtigkeit beladen fortdauerte und Nachmittags Regen aus W herbeiführte.

Dieser bedeutende und rasche Wechsel der Temperaturverhältnisse des vorzeitig entfalteten Zellgewebes, der sich

am 8. Mai noch einmal wiederholte, wirkte störend auf die Entfaltung der Blätter und Blumen ein.

Wäre es die erniedrigte Temperatur der Atmosphäre allein gewesen, welche die Blätter erfrieren machte, so würden alle auf gleicher Entwicklungsstufe befindlichen erfroren seyn; wäre es die Verdunstungskälte allein gewesen, so würden auch die Blätter der unteren durch die oberen bedeckten Zweige, welche dem Winde ausgesetzt waren, ebenso erfroren seyn wie jene; dieſs war beides nicht der Fall, nur die dem freien Himmelsraume ausgesetzten Blätter waren vorzugsweise verändert; diejenigen also, die dem Wärmeverluste durch Verdunstungskälte und ebenso der durch Ausstrahlung und der darauf folgenden Insolation ausgesetzt waren. Vielleicht würden auch diese Blätter, wenn sie nach dem Gefrieren vor der plötzlichen Erwärmung geschützt worden wären, ebenso wie die oben erwähnten Georginen etc. die Wirkung des Frostes allein überstanden haben, falls dieser allmählich eintrat.

Sehr bemerkenswerth ist es ferner, daſs nur die beiden unteren Blattpaare der Frühlingstriebe es sind, die auf diese Weise gelitten haben, diejenigen Blätter nämlich, deren Parenchym zu jener Zeit bis zur theilweisen Entfaltung entwickelt war. Die oberen damals noch dem cambialen Zustande näheren Blätter blieben von der nachtheiligen Einwirkung des Frostes unberührt.

Auch dieſs interessante Verhältniſs ist dem Hrn. Prof. Braun entgangen, obgleich es das schon von Göppert aufgestellte, für Dicotylen nach diesem sorgfältigen Beobachter allgemein gültige Gesetz bestätigt, daſs an ein und derselben Pflanze die jüngeren Blätter und Triebe länger der Einwirkung allmählich eintretender Kälte widerstehen, als die älteren und daſs dem entsprechend nach Frühlingsfrösten die inneren Theile der Knospen noch leben, während die äuſseren getödtet sind.

Die Erklärung dieser Erscheinung an den Blättern von *Aesculus*, wie es geschah, darin zu suchen, daſs an den halbentfalteten Blättern die jüngsten, zartesten Theile dem

Froste erlegen seyen, schliefst zwei Irrthümer in sich: denn erstens tödtete der Frost hier nicht das in diesem Entwickelungszustande der metamorphosirten Blätter nur die Nerven und die Adern begleitende Cambium, sondern vielmehr das parenchymatische Zellgewebe und zweitens gefriert nicht das jüngste mit concentrirten Flüssigkeiten gefüllte Zellgewebe zuerst, sondern das schon entwickelte, mehr wäfsrige Säfte enthaltende Parenchym

Interessant ist dieser Fall, weil auch er beweifst, dafs wir die Bedingungen, unter denen ein in einem bestimmten Entwicklungszustande befindliches Gewebe dem Froste unterliegt, nicht durch die einfache Beobachtung der Lufttemperatur kennen lernen, dafs dazu vielmehr oft nicht nur die Summe der Verdunstungs- und Ausstrahlungskälte mit derselben, sondern die Differenz dieser Summe mit der Insolationstemperatur nothwendig sind.

Um also eine vollständige Kenntnifs der Wechselwirkung der Temperaturverhältnisse auf die Lebensvorgänge der Pflanze (und ohne Zweifel auch der Thiere) zu erhalten, ist die einfache Beobachtung der Maximum- und Minimum-Temperatur im Schatten nicht ausreichend: es sind überdiefs dazu nicht nur auch die der Ausstrahlungskälte, der Verdunstungskälte und des Thaupunktes, sondern auch die Beobachtung des Maximum in der Sonne nothwendig und zwar müssen alle diese Beobachtungen, wenn sie ein annähernd genaues Resultat geben sollen, mit Berücksichtigung der Oberflächenverhältnisse des Pflanzengewebes angestellt werden.

XII. *Ueber dem Ammoniaktypus angehörige organische Säuren; von W. Heintz.*

Die stickstoffhaltigen organischen Säuren, in denen der Stickstoff sich nicht in Form eines Sauerstoff enthaltenden Radicals befindet, hat man bis jetzt ziemlich allgemein dem Ammoniumoxydhydrattypus entsprechend zusammengesetzt angesehen. Die Ansicht, dafs dem Ammoniaktypus angehörige Substanzen auch Säuren seyn können, hat dagegen noch wenig Glauben gefunden. Hr. Heintz hat es sich zur Aufgabe gemacht, den Beweis zu führen, dafs diese Ansicht dennoch gerechtfertigt ist.

Schon bei einer früheren Gelegenheit hat Hr. Heintz die Meinung zu begründen versucht, dafs das Glycocoll und natürlich auch seine Homologen, das Alanin, Leucin usw., obgleich sie Verbindungen mit Basen bilden können, dem Ammoniaktypus anzureihende Körper sind, eine Ansicht, die bis jetzt wohl nur von wenigen Chemikern getheilt wird.

Neuerdings sind aber durch Hrn. Heintz Thatsachen ermittelt, welche dieselbe in einer Weise feststellen, dafs an der Existenz dem Ammoniaktypus zuzuzählender Säuren nicht mehr gezweifelt werden kann. Er hat nämlich zwei entschieden saure Körper dargestellt, die sich in ihrer Zusammensetzung zu dem Glycocoll so verhalten, wie das Diaethylamin und Triaethylamin zu dem Aethylamin. Diese Körper sind nämlich Ammoniake, in denen zwei oder drei Atome Wasserstoff durch zwei oder drei Atome desjenigen Radicals ersetzt sind, welches in dem Glycocoll an Stelle eines Atoms Wasserstoff des Ammoniaktypus getreten ist.

Die empirischen Formeln dieser Körper sind $C^4H^7NO^4$ und $C^6H^9NO^6$, und die rationellen $N\left\{\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O$ $N\left\{\begin{matrix}C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O$ und H

$$N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.$$

Tritt das Glycocoll als Säure auf, so ist es einbasisch, weil es nur ein Atom des typischen Radicals $\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$ enthält. In diesen neuen Körpern finden sich dagegen zwei und drei Atome desselben. Sie sind daher zwei- und dreibasisch, wie aus den mit ihnen angestellten Versuchen geschlossen werden kann.

Hr. Heintz nennt diese Körper Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure, weil sie zwei- und dreimal das Radical Glycolyl enthalten, weil sie wahre Säuren sind, und doch nicht, wie die Aminsäuren, dem Ammoniumoxydhydrattypus, sondern wie die Amide (Acetamid etc.) dem Ammoniaktypus angehören.

Als eine Folgerung aus den Resultaten dieser Untersuchung ergiebt sich auch eine einfache Deutung der Natur einer schon längst bekannten Säure, die man bisher meist für eine Aminsäure gehalten hat, der Hippursäure. Auch sie ist ein Ammoniak, worin ein Atom Wasserstoff durch das Radical $\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$, ein zweites durch Benzoyl vertreten ist. Die Formel derselben ist also $N\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}C^2H^2\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta\\C^7H^5\Theta\\H\end{array}\right.$.

Alle chemischen Eigenschaften der Hippursäure lassen sich auf diese Formel leicht zurückführen.

Die beiden Körper, aus deren Constitution die in den bisherigen enthaltenen Folgerungen gezogen werden können, entstehen bei der Einwirkung des wäſsrigen Ammoniaks auf Monochloressigsäure in der Kochhitze. Nebenbei bildet sich auch etwas Glycolsäure und, wie es scheint, auch eine geringe Menge Glycocoll. Folgende Gleichungen stellen die Bildungsweise dieser Körper dar:

I. $C^2H^3ClO^2 + NH^3 + H^2O = C^2H^4O^3 + (NH^4)Cl.$

II. $C^2H^3ClO^2 + 2NH^3 = C^2H^5NO^2 + (NH^4)Cl.$

III. $2(C^2H^3ClO^2) + 3NH^3 = C^4H^7NO^4 + 2(NH^4)Cl.$

IV. $3(C^2H^3ClO^2) + 4NH^3 = C^6H^9NO^6 + 3(NH^4)Cl.$

Die Scheidung dieser Körper beruht auf dem Umstande, dafs die triglycolamidsaure Kalkerde in *kochendem* Wasser sehr schwer, die diglycolamid- und glycolsaure leicht löslich sind, dafs letztere in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, die diglycolamidsaure Kalkerde aber nicht, und dafs endlich das diglycolamidsaure Kupferoxyd sehr schwer löslich ist.

Die Krystalle der Triglycolamidsäure sind kleine farblose, wasserklare, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen, die kein Krystallwasser enthalten, in der Hitze stark verknistern, sich bräunen und schwärzen unter Entwicklung des Geruchs, den stickstoffhaltige Körper in der Hitze auszustofsen pflegen. Ihre Lösung in wäfsrigem Ammoniak giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag.

Von dieser Säure hat Hr. Heintz das zweibasische Barytsalz dargestellt, das aus rhombischen Prismen mit Winkeln von 73° 30′ und 106° 30′ besteht. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C^6H^7Ba^2NO^6$ oder $N\left\{\begin{matrix}C^2H^2\left\{\begin{matrix}O\\Ba\end{matrix}\right\}O\\C^2H^2\left\{\begin{matrix}O\\Ba\end{matrix}\right\}O\\C^2H^2\left\{\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$ ausdrückbar. Die Krystalle enthalten aber noch 7,5 bis 7,6 Proc. Wasser. Ihre empirische Formel ist daher $2(C^6H^7Ba^2NO^6) + 3H^2O$.

In einem Silbersalz fand Hr. Heintz 60,25 Proc. Silber. Ein Silbersalz von der Formel $C^6H^6Ag^3NO^6$ enthält 63,28 Proc. Silber, während das zweibasische, dem erwähnten Barytsalz entsprechende, 53,33 Proc. Silber enthalten würde. Dafs bei Darstellung dieses Salzes nicht die reine dreibasische Verbindung entstand, erklärt sich daraus, dafs ein sauer reagirendes Ammoniaksalz zur Gewinung desselben gedient

hatte. Daraus aber, dafs unter diesen Umständen eine so silberreiche Verbindung erhalten wurde, folgt, dafs die Triglycolamidsäure basischere Salze zu bilden im Stande ist, als das erwähnte Barytsalz. Kaum möchte es noch zweifelhaft seyn, dafs sie dreibasisch sey. Hr. Heintz behält sich vor, diefs vollkommen festzustellen, sobald ihm mehr von diesem Körper zu Gebote stehen wird.

Die Diglycolamidsäure bildet gröfsere deutlich ausgebildete, wasserklare Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten, in der Wärme schmelzen, unter Blasenwerfen sich bräunen, indem sie den Geruch durch Hitze sich zersetzender stickstoffhaltiger Körper entwickeln. In Wasser sind sie leichter löslich als Triglycolamidsäure, schwerer als Glycocoll.

Das Kupfersalz dieser Säure ist tief blau gefärbt, enthält Krystallwasser und ist der empirischen Formel $C^4H^5Cu^2NO^4 + 2H^2O$ oder der rationellen

$$N\begin{cases}\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\Cu\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2O\\Cu\end{matrix}\right\}O\\ H\end{cases} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

gemäfs zusammengesetzt. Das Krystallwasser wird bei 100° bis 110° C. und selbst bei 140° bis 150° C. nur langsam, aber schliefslich doch vollständig ausgetrieben. Dabei schmilzt die Verbindung nicht und behält ihre blaue Farbe.

Die beiden Körper, welche durch diese Arbeit des Hrn. Heintz entdeckt sind, und deren eigenthümliche Constitution ihnen ein hohes Interesse sichert, sind zweifellos nicht die einzigen ihrer Art. Vielmehr ist vorauszusehen, dafs die Monochlorpropion-, die Monochlorbuttersäure, überhaupt die ganze Reihe der monochlorirten Säuren der Ameisensäurereihe bei ihrer Umsetzung durch wäfsriges Ammoniak analoge Verbindungen liefern werden. Aber nicht blofs diese Säurereihe, sondern auch die der Benzoësäure liefert monochlorirte Säuren, bei denen eine analoge Zersetzungsweise zu erwarten ist. Genug, von allen einbasischen Säuren ist vorauszusehen, dafs monochlorirte Derivate derselben und

aus diesen durch Ammoniak der Diglycolamid- und Triglycolamidsäure analoge Verbindungen werden dargestellt werden.

So ist durch diese Untersuchung der Weg zur Entdeckung ganzer Reihen neuer interessanter Körper eröffnet.

XIII. *Der grofse intermittirende Wassersprudel zu Bad Neuenahr an der Ahr.*

(Eine Mittheilung des Geh. Ober-Bergraths Nöggerath in der Kölnischen Zeitung.)

Zur Vermehrung der Mineralwasserquellen und in der Hoffnung, eine solche von noch höherer Temperatur zu erhalten, als die bisher bei diesem Bade vorhandenen, hatte man ein Bohrloch von 286 Ffs. Tiefe niedergestofsen. Damit waren Wasserzuflüsse von nach der Tiefe immer höherer Temperatur erreicht worden; die höchste Temperatur betrug nach den Bohrregistern 35° R. Das Bohrloch steht in einem 12 Ffs. im Gevierte messenden gezimmerten Schachte von 16 Ffs. Tiefe, auf dessen Grunde noch ein rundes Bassin von 4 Ffs. Tiefe und 6 Ffs innerer Weite eingemauert ist. Das Mundloch ist also in senkrechter Richtung 20 Ffs. vom Tagesniveau entfernt. Das Bohrloch ist oben, bis zu 90 Ffs. Tiefe, mit einer Röhrentour von 15 Zoll lichter Weite ausgefüttert; hierauf hatte man eine zweite Tour von 11 Zoll innerer Weite bis zur Tiefe von 220 Ffs. eingesenkt. Dann war mit demselben Durchmesser von 11 Zoll das Loch noch 20 Ffs. tiefer ohne Röhren niedergebohrt, und endlich die letzten 46 Ffs. ebenfalls ohne Röhren, mit einer Weite von 8 Zoll.

Vom 10. December 1860 bis Anfangs Februar 1861 ruhte die Arbeit. Nun wollte man, um die äufseren Wasser, welche durch die Nieten der Röhren und am untern Ende der zweiten Tour eindrangen, zurück zu halten, den oberen Theil des Bohrlochs mit Beton auskleiden, und warf des-

halb zunächst, um für den Beton eine feste Unterlage zu bekommen, Sand hinein, bis derselbe 110 Ffs. hoch über dem Tiefsten stand. Der Sand mufste, als die Verdichtung bewerkstelligt war, natürlich wieder herausgeholt werden, ehe man die Bohrarbeiten fortsetzen konnte. Bis zum 10. September 1861 waren 89 Ffs. herausgeschafft, also noch ein Sandkegel von 21 Ffs. Höhe im Tiefsten des Loches. Hier ward die Arbeit wieder sistirt, weil zunächst der Abflufscanal für die Quelle gebaut werden sollte. Dieser war eben fertig, als man gedachte, Montag den 7. October die Arbeiten am Bohrloche wieder aufzunehmen, als plötzlich Donnerstag den 3. October, Morgens gegen 9 Uhr, die unterirdischen Kräfte sich selber Luft machten. Die herbei eilenden Zuschauer fanden die Eruption, welche wahrscheinlich schon vor einiger Zeit begonnen, um 9 Uhr bereits im vollen Gange. Das Wasser im Schachte stieg fortwährend unter bedeutendem sprudelndem Wellenwerfen, und unmittelbar über dem Bohrloche erhoben sich unregelmäfsig, bis zu einer Höhe von 3 Ffs. über dem Schachte, mächtige, Springbrunnen ähnliche Strahlen. Der Sand wurde natürlich zunächst mit aus dem Bohrloche in die Höhe geworfen, aber auch gröfsere und bis faustdicke Stücke von Grauwackensandstein, welche wahrscheinlich in den unterirdischen Höhlen durch die Gewalt der drängenden Wasser- und Gasmassen losgerissen waren, flogen bis über den Rand des Schachtes. Ungefähr noch eine Stunde lang beobachteten die überraschten Zuschauer das neue grofsartige Phänomen, als es plötzlich, wie mit einem Zauberschlage, aufhörte. Aber schon um 11 Uhr zeigten sich die Vorboten einer neuen Eruption, nicht minder heftig als die erste, und seitdem haben sich dann bis zur Stunde in nicht ganz gleichen Perioden dieselben Erscheinungen wiederholt. Die Eruptionen selbst dauerten anderthalb bis zwei, die Zeiten der Ruhe zwei bis drei Stunden.

Als ich zur Stelle kam, am 8. October gegen 12½ Uhr Mittags, hatte die letzte Eruption vor kaum einer halben Stunde geendet. Ruhig und klar stand das Wasser in dem

gemauerten Bassin auf dem Grunde des Schachtes. Ein Kreis von kleinen Gasbläschen, die an den Wänden der Röhre emporstiegen, bezeichnete die Lage derselben auf dem Wasserspiegel des Bassins, $1\frac{1}{2}$ Ffs. über dessen Grunde, und war die einzige Andeutung der in der Tiefe schlummernden Kräfte. Die Temperatur des Wassers im Bassin betrug 31°, 12 Ffs. tief im Bohrloche aber 32° R. Die Luft im Schachte war ganz erträglich, kaum merklich mit Kohlensäure geschwängert. Um $1\frac{3}{4}$ Uhr zeigte sich Vermehrung der aufsteigenden Gasblasen und die erste Bewegung auf dem Wasser. Es entstand ein schwacher Sprudel vom Centrum nach der Peripherie des Bassins, worin der Wasserspiegel zuerst nur äufserst langsam in die Höhe stieg. Um $2\frac{1}{4}$ Uhr war er 3 Zoll gewachsen, und die Bewegung des Wassers war ungefähr so stark, wie die der zunächst dem Kurhause gelegenen Quelle, welche den Namen »der grofse Sprudel« führt. Zwischen ihr und der neuerbohrten Quelle liegen noch drei andere; eine derselben, der Mariensprudel, zwanzig Schritt von der neuerbohrten gelegen, hat seit der ersten Eruption der letzteren ihre sonst heftig sprudelnde Thätigkeit eingestellt, die anderen beiden, die Trinkquellen Victoria und Augusta, zeigen sich auf eine merkwürdige Weise nur während der eigentlichen jedesmaligen Eruption von dem neuen Rivalen beherrscht. Sie liegen in gerader Richtung, ungefähr 70 Schritte entfernt, sind bei 83 resp. 86 Ffs. Tiefe erbohrt, haben aber eine niedrigere Temperatur, von 20 resp. 22° R. und nur geringen Sprudel. Beide waren noch in voller Thätigkeit, als der neue Sprudel schon gewaltig tobte. Nach $2\frac{1}{4}$ Uhr wurden die Bewegungen heftiger, der Gas- und Wasserzudrang merklich stärker. Der Wasserspiegel stieg mit zunehmender Geschwindigkeit. Um 2 Uhr 39 Min. stand er $30\frac{1}{2}$ Zoll hoch im Bassin, um 2 Uhr 42 Min. 34 Zoll, 2 Uhr 44 Min. 38 Zoll; das Wasser hatte $32\frac{1}{2}$° R. Um 2 Uhr 50 Min. mufste ich den Grund des Schachtes verlassen, weil das Wasser über Rand des Bassins trat; auch merkte man schon eine starke Ansammlung von kohlensaurem Gas. Von nun an nahmen die Erschei-

nungen einen immer grofsartigeren Charakter an. Der weite Schacht, 12 Ffs. im Quadrat, füllte sich trotz seiner mangelhaften Verschalung und des 4 Ffs. hohen und 3 Ffs. breiten Abflufscanales immer mehr mit Wasser an, das mit heftigen Stöfsen aus der Mitte hervorbrach und in schäumender Wuth an den Wänden des Schachtes emporschlug. Punkt 3 Uhr versiegten plötzlich jene beiden Quellen, Victoria und Augusta. Um 3 Uhr 8 Min. stand das Wasser 4 Ffs. hoch im Schacht; es hatte eine Temperatur von $33\frac{1}{2}°$ R. Sieben Minuten später, um $3\frac{1}{4}$ Uhr war der Wasserstand schon 4 Ffs. höher und die Gewalt der Eruption hatte, wie es schien, ihren Höhepunct erreicht. Der ganze obere Theil des Schachtes war mit Kohlensäure angefüllt, deren Temperatur mit 29° R. gemessen wurde. Auch über dem Erdboden erhielt sich in der Nähe noch eine niedrige Schicht des schweren Gases und ein unglückliches Wesen war seiner lebenerstickenden Kraft bei einer der letzten Eruptiotionen bereits zum Opfer gefallen. Es war ein kleiner Hund, der zu Anfang der Eruption in der Nähe auf dem Boden eingeschlummert, aber nachher nicht mehr ins Leben zurückzubringen war. Die entfernteste Quelle, »der grofse Sprudel«, in einer Tiefe von 262 Ffs. erbohrt, zeigte, wie bei allen früheren Eruptionen, keinerlei Veränderung, auch als die eigentliche Katastrophe eingetreten war. Diese dauerte ungefähr eine halbe Stunde. In ungeheuren Massen stieg das heifse Wasser von der Mitte aus empor, es fiel zurück, und schäumende Brandung peitschte die Wellen des Schachtes. Dann folgte wohl ein kurzer Augenblick der Ruhe, aber wieder und wieder »spritzte der dampfende Gischt« oft über den Schacht hinaus empor. Plötzlich, um 3 Uhr 55 Min., war das gewaltige Schauspiel vorüber. »Wie ein Traumbild zerrinnt beim Erwachen des Morgens« sagt Sartorius von Waltershausen von der Beendigung der Eruptionen des Geisers auf Island, und wirklich stimmt in allen Erscheinungen diese neue Quelle des Ahrthales mit keiner andern vielleicht mehr überein, als mit jener altbekannten im rauhen Norden. Der Wasserspiegel sank zuerst

plötzlich um 3 Fſs., dann allmählig bis zum alten Stande im Bassin. Während dessen stiegen allenthalben an den Wänden des Schachtes Gasbläschen empor; es war die zurückkehrende überschüssige Kohlensäure, die während der Eruption mit dem Wasser in das Gebirge gedrungen war.

Um das plötzliche Sinken des Niveaus nach den Eruptionen zu erklären, muſs man bedenken, daſs während derselben mindestens eben so viele Raumtheile freien Gases wie Wassers emporgeschleudert werden. Der untere Theil des Bohrloches ist alsdann nur theilweise mit Wasser erfüllt, im übrigen Raume hält das stets zuströmende Gas der darauf lastenden Wassersäule das Gleichgewicht. Mit dem Schlusse der Katastrophe aber hört dieser untere Gasdruck auf, und nun sinkt plötzlich das Wasser in den ganzen Raum des Bohrloches und der unterirdischen Spalten zurück.

Um 4 Uhr 2 Min. kehrten die Victoria und Augusta wieder. Eine halbe Stunde nachher war bei der neuen Quelle der Wasserspiegel bis in das gemauerte Bassin zurückgetreten. Auf dem Grunde des Schachtes war keine Anhäufung von Sand oder Steinen zu bemerken, und das Empordringen solch' fester Massen scheint somit, nachdem die ersten Eruptionen einmal die unterirdischen Spalten und das Bohrloch gesäubert haben, vorläufig eingestellt, vielleicht für immer beendigt zu seyn.

Ob alle die angeführten Erscheinungen in ihrer jetzigen Groſsartigkeit verbleiben werden, wenn die Fassung bis über Tage fortgeführt ist, und so die Wasser auch bei temporär stärkerem Zudrang stets einen freien Abfluſs haben, ob, mit anderen Worten, die Heftigkeit der Eruptionen nicht jetzt durch den Druck der Wassermasse im Bassin und Schachte sehr verstärkt werde, das bleibt der Erfahrung nächster Zeiten überlassen. Jedenfalls muſs aber während der Katastrophe der Wasserzudrang ein ganz bedeutend stärkerer seyn, da jetzt bei dem sehr weiten Abfluſscanal, in dem geräumigen, undicht verschalten Schachte noch ein so rasches Steigen der Fluth stattfindet. Von

wissenschaftlichem Interesse ist ausser der merkwürdigen Einwirkung auf die benachbarten Quellen besonders das Intermittiren des Sprudels, welches ausser am Geiser auf Island nur noch bei wenigen Quellen des Continents zu bemerken ist. Zur Erklärung dieser seltenen Erscheinung hat man besonders zwei Theorien aufgestellt. Nach der einen soll, wenn sich in unterirdischen Reservoirs über dem Wasserspiegel die Spannung der Gase so weit vermehrt hat, dafs sie stärker ist, als der Druck der gegenlastenden Wassersäule, dann die letztere bis zur Ausgleichung des Druckes emporgehoben werden; es ist die Theorie des Heronsballs oder der Feuerspritze. Die andere Theorie ist in neuerer Zeit von Bunsen zur Erklärung der Geiser-Eruptionen aufgestellt worden. Er läfst von Zeit zu Zeit in den Canälen eine Wassersäule erwärmt werden, die sich dann durch ihre gröfsere specifische Leichtigkeit hebt, und so erst dem unteren Wasser Gelegenheit zur Dampfentwicklung und zu Explosionen giebt, welche bis dahin wegen des Druckes der Wassersäule trotz der hohen Temperatur nicht möglich waren. Eine genauere Erklärung oder die Anwendung der Theorien auf den vorliegenden Fall kann nicht in der Absicht dieser Zeilen liegen. Bei der Unbekanntschaft mit dem Laufe und dem Zusammenhange der Mineralwasserquellen und den Gasaufsteigungen in den Spalten und Höhlungen der Tiefe würden speciellere Deutungen der sicheren Basis entbehren müssen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, von wie grofser Wichtigkeit dieser neue Quellenfund für den Aufschwung des jungen Bades ist. Der grofse Wasserreichthum und vor Allem die hohe Temperatur der neuen Quelle, die alle bisherigen um 2 bis 3° übertrifft, sind Momente, welche der Gesellschaft für die Gründung und Errichtung des Bades Neuenahr die günstigsten Aussichten eröffnen, und das neue seltene Naturschauspiel wird die Anziehungskraft verstärken, die auch bisher schon manchen gesunden Touristen zu dem schönen, reizend gelegenen Kurhause geführt hat.

XIV. *Ueber einen zu Dhurmsalla in Indien gefallenen Aërolithen.*

Hr. Dr. Charles Th. Jackson in Boston berichtet in den *Compt. rend. T. LIII, p.* 1018 über einen am 14. Juli 1860 zu Dhurmsalla in Indien niedergefallenen Meteorstein, von dem ihm ein Stück zur Untersuchung übergeben ward. Der Fall dieses Steins bot den sehr sonderbaren Umstand dar, dafs wiewohl die Masse entzündet und geschmolzen *(enflammée et fondue)* auf den Boden niederfiel, dennoch die gleich hernach aufgelesenen Stücke in der Hand *so kalt waren, dafs die Finger erstarrten.* Diefs würde anzeigen, sagt Hr. J., dafs der Meteorit in seinem Innern die intensive Kälte des planetarischen Raums (— 50° C.) bewahrte, während er durch den Eintritt in die Erdatmosphäre auf seiner Oberfläche ins Glühen gerieth. Er wäre, wie Hr. Agassiz bemerkt, analog dem *gebackenen Eise* der chinesischen Köche.

Der Stein sieht übrigens genau so aus, wie der vor vielen Jahren zu Weston in Connecticut niedergefallene. Er ist granitgrau mit schwarzen Flecken von Meteoreisen, welches sich, wenn er zerrieben wird, mit einem Magnet ausziehen läfst und sehr nickelhaltig ist. Sein specifisches Gewicht ist 3,456. Die Gangmasse ist ein, dem amorphen Olivin ähnliches Silicat, dessen Base hauptsächlich aus Magnesia besteht.

1 Grm. des Steins, analysirt, gab: 40 Kieselsäure, 26,6 Talkerde, 27,7 Eisenoxyd, 0,4 Thonerde, 3,5 metallisches Eisen und 0,8 metallisches Nickel.

Die gesammte Menge des erhaltenen Eisenoxyds betrug 33 Proc. und davon wurde, in Form von Eisenoxyd, das mit dem Magnet ausgezogene Meteoreisen abgezogen.

XV. *Zusammenhang zwischen Erdbeben und magnetischen Störungen;* von *Dr. J. Lamont.*

Da der Zusammenhang des Erdmagnetismus mit den Erdbeben noch immer zu den ungenügend ermittelten Verhältnissen gehört, so wird es nicht unzweckmäfsig erscheinen, wenn ich hier eine darauf bezügliche Thatsache mittheile. Am 26. December 1861, als ich um 8 Uhr Morgens den Stand der magnetischen Instrumente aufzeichnete (wovon im magnetischen Observatorium sechs aufgestellt sind, nämlich zwei für Declination, zwei für Intensität und zwei für Inclination), bemerkte ich an sämmtlichen Instrumenten eine ungewöhnliche Unruhe, bestehend darin, dafs der Stand schnell und unregelmäfsig um mehrere Theilstrische zu- und wieder abnahm, und zugleich ein Zittern in verticaler Richtung eintrat. Das Zittern der Nadeln hielt nur kurze Zeit an, die schnellen Aenderungen des Standes aber dauerten, allmählich an Heftigkeit nachlassend, bis gegen $8\frac{1}{2}$ Uhr fort. Einige Tage später traf die Nachricht ein, dafs genau mit obiger Beobachtung gleichzeitig ein Erdbeben an verschiedenen Punkten Griechenland's grofse Verwüstungen angerichtet hatte.

Hiemit ist neuerdings festgestellt, dafs nicht blofs die Erschütterungen, welche ein Erdbeben hervorbringt, auf grofse Entfernungen sich verbreiten, sondern auch die Kräfte, welche das Erdbeben erzeugen, zugleich den Magnetismus der Erde in gewissem Grade modificiren. Die Modification besteht ohne Zweifel darin, dafs ein *Erdstrom hervorgerufen wird*, was sich auch im obigen Falle insofern bestätigt hat, als die an der hiesigen Sternwarte aufgestellten Erdstromvorrichtungen zur angegebenen Zeit ungewöhnlich grofse Thätigkeit zeigten.

Sehr bemerkenswerth ist, dafs das Erdbeben, welches in Griechenland am 18. April 1842 stattfand (Annal. für Meteorol. und Erdmag. 1842, II. Heft, S. 188) an den Magnetnadeln in München eine ähnliche Wirkung hervorgebracht hat, während von anderen oft in geringerer Entfernung vorgekommenen Erdbeben bisher keine Wirkung wahrgenommen worden ist.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1862. ANNALEN No. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXV.

I. *Ueber die durch Temperaturverschiedenheit sich berührender Körper verursachten Töne;* von C. Sondhauſs.

(Schluſs von S. 86.)

4. Ueber die Einrichtung des erwärmten Wiegers.

Die Gröſse respective das Gewicht und die Gestalt des Wiegers haben ebenfalls auf das Gelingen des Versuchs groſsen Einfluſs. Ich habe mich überzeugt, daſs kleinere und leichtere Wieger, als gewöhnlich gebraucht werden, entschieden vorzuziehen sind, nicht bloſs, weil zu ihrer Erwärmung sowie zu ihrer Abkühlung weniger Zeit erforderlich ist, und deshalb die mit denselben anzustellenden Beobachtungen in kürzerer Zeit ausgeführt werden können, sondern auch, weil die durch die Wärme entwickelte Kraft jedenfalls kleinere Massen leichter als gröſsere in Bewegung setzen kann[1]). Daſs kleinere Wieger besser tönen als gröſsere, ist nicht zu verkennen, wenn man dieselben nach einander auf derselben Unterlage spielen läſst; um jedoch durch das Experiment nachzuweisen, daſs ein kleinerer Wieger unter übrigens gleichen Umständen bei einer niedigeren Temperatur tönt als ein gröſserer, habe ich mit zwei kupfernen Wiegern, deren Dimensionen schon angegeben worden sind, in der Weise einige vergleichende Ver-

1) Dieſs ist von den früheren Beobachtern schon bemerkt worden. Tyndall sagt, Ann. Bd. 94, S. 619, daſs man bessere Resultate erhält, wenn man den Wieger dadurch leichter macht, daſs man seine obere Fläche concav hobelt.

suche angestellt, dafs ich beide unmittelbar nach einander auf derselben Unterlage tönen liefs und die Temperatur bestimmte, bis zu welcher herab sie anhaltend oscillirten. Der kleinere dieser beiden Wieger ist derselbe, welcher bei den schon angeführten Versuchen gebraucht wurde; der gröfsere wiegt 240 Grm. und übt, wenn er mit dem cylindrischen Gefäfse behufs der Temperaturbestimmung versehen ist, auf die Unterlage einen Druck von etwa 170 Grm. aus. Der gröfsere Wieger, welcher verhältnifsmäfsig immer noch klein zu nennen ist und nur 76 Grm. mehr als der kleinere wiegt, oscillirt und tönt auf allen in der zweiten Columne der folgenden Tabelle genannten Unterlagen vortrefflich und sehr lange; aber doch, wie bei der Beobachtung entschieden hervortritt, weniger gut als der andere. Die Temperatur, welche an dem mit dem Wieger verbundenen sinkenden Thermometer abgelesen worden ist, war, wie die beiden letzten Columnen zeigen, bei Anwendung des kleineren Wiegers zuletzt beim Aufhören des Tons immer niedriger als bei den entsprechenden Versuchen mit dem gröfseren Wieger. Merkwürdig ist, dafs die Gröfse der Wieger bei Anwendung der Unterlagen in Form von Blechen auf die Temperaturgränze der Oscillationen einen viel geringeren Einflufs gehabt hat (Versuch 8 bis 11) als bei den Versuchen, wo die Wieger auf ebenen Platten oscillirten. Da die auf den scharfen Schneiden der Bleche von den Kanten der Wieger eingeschlagenen Vertiefungen dem Erfolge des Versuchs eher hinderlich seyn müssen, so sollte man gerade erwarten, dafs die Nachtheile der gröfseren Wieger bei der Anwendung von Blechen mehr hervortreten müfsten, namentlich bei dem Bleiblech. Bezüglich der Körper, die als Unterlagen dienten, habe ich noch zu bemerken, dafs die Steinsalzplatte in den Versuchen No. 5 von einem gröfseren krystallinischen Stück Steinsalz aus Wieliczka abgespalten war, und dafs der Wieger mit seinem vordern Ende auf die ebene und blanke Spaltfläche gelegt wurde. In den Versuchen No. 6 diente als Unterlage ein Stück Metallspiegel. Diese Legirung ist sehr hart

nd spröde und besteht nach der von Dr. Poleck ge-achten Analyse aus 69,5 Kupfer und 30,5 Zinn. Die übri-en Unterlagen sind die in den schon besprochenen Ver-ıchen angewendeten.

Tabelle II.

No	Unterlage.	Der kleinere Wieger tönt bis	Der gröfsere Wieger tönt bis
1	Blei	31° R.	39° R.
2	Zink	37°	49°
3	Kadmium	44°	50°
4	Zinn	40°	49°
5	Steinsalz	36°	50°
6	Legirung von Kupfer und Zinn	44°	50°
7	Stahl, gehärtet	39°	54°
8	Bleiblech	38°	40°
9	Zinkblech	29°	31°
10	Kadmiumblech	30°	33°
11	Eisenblech	38°	41°

Dafs ein gröfserer Druck des Wiegers auf die Unter-ge die Oscillationen erschwert, und dafs zur Erlangung erselben dann eine höhere Temperatur erforderlich ist, fst sich auch mit Einem Wieger nachweisen, indem man enselben zuerst in der Weise auf eine Schneide legt, dafs in Schwerpunkt sich ziemlich senkrecht über der Schneide efindet. Rückt man ihn, nachdem er in der angegebenen age während der Abnahme der Temperatur so lange als öglich in Schwingung erhalten worden ist, so weit zurück, afs das vorderste Ende der Kanten auf der Schneide liegt, fängt er von neuem an zu tönen und tönt noch geraume eit. Mit dem kleinen Kupferwieger liefs sich diefs ganz ıtschieden nachweisen, obgleich der von ihm auf die Un-rlage ausgeübte Druck in dem einen Falle nicht viel über) Grm. gröfser seyn konnte als in dem andern. Belastet an den Wieger dadurch, dafs man das auf die obere läche desselben geschraubte Gefäfs mit Quecksilber füllt, ıd läfst den Wieger bei der abnehmenden Temperatur ollständig ausschwingen, so kann man ihn mehrere Mal

wieder zum Tönen bringen, wenn man einen Theil des Quecksilbers ausgiefst.

Wenn die Verringerung des Drucks, welchen der Wieger auf die Unterlage ausübt, das Gelingen des Versuchs erleichtert, so giebt es auch hier wahrscheinlich eine Gränze, über welche man bei der Erleichterung des Wiegers nicht hinausgehen darf.

Die Zweckmäfsigkeit der Gestalt des Wiegers hängt von der Vertheilung seiner Masse in Beziehung auf die beiden Berührungspunkte mit der Unterlage ab. Ich habe, um die Wieger für das Oscilliren empfindlicher zu machen und um gewissermafsen ihre Gestalt verändern zu können, die oben erwähnten drei Drähte mit verschiebbaren Kugeln dem Apparate hinzugefügt und dadurch ein wesentliches Hülfsmittel erlangt, um mit wenig geeigneten Unterlagen noch Erfolg bei dem Versuche zu erzielen und im Allgemeinen bei möglichst geringer Erwärmung der Wieger von denselben noch dauernde Oscillationen zu erhalten. Der beste Erfolg zeigte sich in den meisten Fällen bei der Anwendung der horizontalen Drähte, der Schwingkolben, woraus folgt, dafs es am zweckmäfsigsten seyn würde, die Wieger breiter zu machen; in einigen Fällen, d. h. wenn gewisse Körper als Unterlage angewendet wurden, ergab sich die Anwendung des aufrechten Pendels als zweckmäfsiger. Solche Körper sind z. B. Wismuth, Steinsalz und Iodkalium, auf welchen Wieger von etwas gröfserer Höhe, als meine Wieger haben, besser schwingen müfsten. Dagegen müfsten meine Wieger noch flacher seyn, wenn sie auf Zinn, Zink, Eisen und Stahl den besten Erfolg geben sollten. Diefs läfst sich aus dem Umstande schliefsen, dafs die Anwendung der Schwingkolben sich zweckmäfsig zeigte, das aufrechte Pendel aber den Oscillationen des Wiegers auf den genannten Metallunterlagen sogar hinderlich war. Es giebt also keine Form des Wiegers, welche für alle Unterlagen gleich zweckmäfsig wäre. Dafs der Schwerpunkt des Wiegers genau in der Mitte liegt, ist keine wesentliche Bedingung; denn ich habe die symmetrische Ver-

theilung der Masse dadurch gestört, dafs ich nur den einen horizontalen Draht an der Seite einschraubte, und gefunden, dafs der Wieger dennoch gut tönt.

In der folgenden Tabelle sind als Beleg für die obigen Angaben einige Versuche mitgetheilt, bei welchen der kleinere Kupferwieger, sowohl ohne Armirung, als auch mit dem aufrechten Pendel und den Schwingkolben versehen, gebraucht wurde. Ueber die angewendeten Unterlagen mufs ich einige Bemerkungen vorausschicken. Bei den Versuchen No. 1 bis 10 sind Unterlagen in der Form von Platten angewendet, die übrigen Versuche sind mit Blechen angestellt. Die Platten in No. 1, 2, 3, 4 und 7 sind dieselben, die in den schon beschriebenen Versuchen angewendet wurden; die Platten in No. 5 und 6 sind aus käuflichem Wismuth und Antimon gegossen und wahrscheinlich nicht ganz rein; die Platte in No. 8 ist von einem gröfseren krystallinischen Stück von grünem Flufsspath abgespalten und mit der Feile geebnet. Der Bergkrystall in No. 9 ist eine kleine sechsseitige Säule von etwa 5 Millimeter Dicke, welche auf die Marmorplatte so gekittet wurde, dafs der Wieger auf der nach oben gekehrten ebenen Seitenfläche oscillirte. Ich bemerke, dafs der nicht armirte Wieger schon sehr heifs gemacht werden mufs, ehe er auf Bergkrystall anspricht; dann oscillirt er aber so lange, bis er sich ein wenig unter 80° R. abgekühlt hat. Der armirte Wieger spricht mit derselben Unterlage leicht an. Das Iodkalium in No. 10 wurde geschmolzen und in Plattenform gegossen, da ein brauchbarer Krystall nicht zu erlangen war. Der kupferne Wieger zeigte auf Iodkalium ein eigenthümliches Verhalten, indem er ohne Armirung auf dieser Unterlage auch bei Anwendung grofser Hitze nicht zum Oscilliren gebracht werden konnte, dagegen sowohl mit dem aufrechten Pendel, als mit den Schwingkolben bei mäfsiger Erwärmung anhaltend tönte. Das Gold- und Silberblech, No. 11 und 12, war sehr dünn gewalzt und daher nicht zugeschärft; die übrigen Bleche sind die schon bei den früheren Versuchen gebrauchten.

Es ist in gewissen Fällen zweckmäfsig, die Kugeln auf dem aufrechten Pendel und den Schwingkolben an verschiedenen Stellen zu befestigen, und es gelingt durch eine andere Einstellung der Kugeln oft trotz der fortschreitenden Abkühlung des Wiegers die Oscillationen auf's neue zu erhalten; bei den mitzutheilenden Versuchen waren aber absichtlich die Kugeln immer bis an das Ende der Drähte vorgeschoben, um die Versuche vergleichen zu können.

Tabelle III.

No.	Unterlage	Der kupferne Wieger tönte nicht armirt bis	mit dem aufrechten Pendel bis	mit dem Schwingkolben bis
1	Blei	29° R.	27° R.	27° R.
2	Zinn	37° »	39° »	33° »
3	Zink	41° »	49° »	36° »
4	Stahl, gehärtet	39° »	56° »	30° »
5	Wismuth	80° »	44° »	49° »
6	Antimon	135° »	70° »	70° »
7	Steinsalz	35° »	28° »	36° »
8	Flufsspath	63° »	54° »	49° »
9	Bergkrystall	80° » —	52° »	48° »
10	Iodkalium	—	52° »	57° »
11	Blech von feinem Silber	50° »	36° »	27° »
12	Blech von Dukatengold	44° »	30° »	29° »
13	Eisenblech	38° »	32° »	33° »
14	Bleiblech	37° »	28° »	28° »
15	Zinkblech	29° »	30° »	27° »

5. Noch einige den Erfolg begünstigende Umstände.

Der gute und sichere Erfolg bei dem Trevelyan-Versuche ist, wenn man in Beziehung auf Unterlage und Wieger die zweckmäfsigsten Einrichtungen getroffen hat, noch abhängig von der gröfsten Sauberkeit dieser Theile des Apparats. Daher müssen die Unterlagen durch Abfeilen und Schaben oft gereinigt und der Wieger fleifsig geputzt werden. Das Blei läuft aufserordentlich schnell an und wirkt dann viel schlechter. Die Bleiplatten müssen daher vor jedem Ver-

suche gereinigt werden. Eine Bleiplatte, welche mehrere Tage nicht gebraucht und gereinigt worden war, aber immer noch metallischen Glanz hatte, zeigte sich schon, wenn die Temperatur des kupfernen Wiegers bis 50° R. gesunken war, so wenig wirksam, dafs dem Wieger in kurzen Intervallen durch Anstöfse nachgeholfen werden mufste, um bis 33° R. herab von ihm die Oscillation zu erhalten. Nachdem die Bleiplatte gereinigt worden war, tönte derselbe Wieger auf ihr, während das Thermometer von 52° R. bis 33,5° R. sank in einem Zuge und oscillirte dann nach einer leichten Berührung mit einem Bleistifte noch energisch tönend weiter, bis das Thermometer auf 29° R. stand. Eine dünne Schicht Oel ist dem Erfolge des Versuchs hinderlich. Davon sey der folgende Versuch ein Nachweis. Ich fuhr über eine Bleiplatte, auf welcher der Kupferwieger so eben bis 33° R. herab oscillirt hatte, mit dem Finger, den ich an einer Oelflasche ölicht gemacht hatte, leicht hinweg und wischte hierauf die Bleiplatte mit Löschpapier ab. Der Wieger war jetzt unterhalb 52° R. nicht mehr zum Tönen zu bringen, tönte aber gleich wieder und zwar bis 37° R. herab, nachdem ich die gewifs sehr dünne Oelschicht mittelst eines mit Alkohol befeuchteten leinenen Lappens hinweggenommen hatte.

Auch die Sauberkeit des Wiegers ist von grofsem Einflusse. Wieger, welche stark erhitzt gewesen sind, tönen bei niedriger Temperatur viel schlechter und zeigen erst dann wieder den früheren guten Erfolg, wenn sie vollständig abgekühlt und gereinigt worden sind. Ob diefs Verhalten blofs aus der Veränderung der Oberfläche zu erklären sey, oder ob eine durch die starke Erhitzung herbeigeführte Veränderung der molecularen Verhältnisse sich erst wieder ausgleichen müsse, lasse ich dahingestellt seyn. Ich habe möglichst vermieden, die Wieger stärker zu erhitzen als durchaus nothwendig war.

Die Aufstellung des gesammten Apparats auf dem Experimentirtische hat auf das Gelingen des Versuchs ebenfalls Einflufs, weil die Oscillationen des Wiegers durch die

Reaction der mitschwingenden Unterlage und der damit verbundenen gleichfalls mittönenden Körper unterstützt werden können. Der oscillirende Wieger ist für jede Störung oder Aenderung der Oscillationen der Unterlage empfindlich, wie leicht zu bemerken ist, wenn man den Apparat, an welchen die Unterlage befestigt ist, oder auch nur den Tisch berührt, oder eine tönende Stimmgabel darauf setzt. Erschütterungen im Nachbarhause durch Zuschlagen von Thüren, das Vorbeifahren eines Wagens auf der Strafse führen nicht selten Störungen des Versuchs herbei, wenn die abnehmende Temperatur des Wiegers von der Gränze des Versuchs nicht mehr weit entfernt ist. Als Beleg, dafs der Wieger bei niedriger Temperatur tönt, wenn die Unterlage besser mitschwingen kann, mag folgender Versuch dienen. Auf einer oblongen Marmorplatte, deren Länge, Breite und Dicke respective 13,8 und 1,5 Centimeter ungefähr beträgt, sind an den entgegengesetzten Enden der längeren Mittellinie eine zur Unterlage bestimmte Bleiplatte und ein winklich gebogenes Bleiblech befestigt. Wenn man einen erwärmten Wieger mit der vordern Ecke auf die Platte und mit dem Stiel auf die Kante des Blechs legt, so gelingt der Versuch vortrefflich [1]). Der Ton ist kräftig, und der Tisch, auf welchem die Marmorplatte liegt, oscillirt hörbar und fühlbar mit. Wenn der Wieger sich soweit abgekühlt hat, dafs er nicht mehr in dauernde Schwingungen versetzt werden kann, so braucht man nur die Marmorplatte mit zwei Fingern an den Seiten zu fassen und den ganzen Apparat von dem Tische in die Höhe zu heben, um die Schwingungen sofort wieder zu erhalten. Der Ton ist aber jetzt, da der Tisch nicht mehr mitschwingt, hart und klanglos, und mehr ein Klirren zu nennen. Wenn der in der Hand gehaltene Apparat nicht mehr oscilliren will, so kann man ihn dadurch noch einmal zum Tönen bringen, dafs man ihn auf einen Resonanzkasten mit dünner, leicht beweglicher Decke, etwa auf ein umgekehrtes leeres Cigarrenkistchen setzt, auf wel-

1) Ich kann diese Einrichtung wegen ihrer Einfachheit und der Sicherheit des Erfolges zu Collegien-Versuchen empfehlen.

chem er noch längere Zeit gut tönt [1]). Ich habe den Versuch mit dem Thermometer verfolgt und gefunden, dafs, wenn der Apparat auf dem blofsen Tische stand, der Wieger zu oscilliren aufhörte, wenn seine Temperatur bis 44° R. gesunken war, dafs er dagegen auf dem Resonanzkasten weiter tönte, bis das Thermometer bei drei Versuchen respective 34° R., 39° R. und 35° R. anzeigte. Bei der Anwendung des oben beschriebenen vollständigen Apparats tönte der bei den in Rede stehenden Versuchen gebrauchte kleinere Kupferwieger bei einer noch niedrigeren Temperatur, weil einige zufällige Unebenheiten des Experimentirtisches benutzt wurden, den Apparat so zu stellen, dafs er leicht kleine seitliche Schwankungen machen konnte. Der Apparat wird dadurch gewifs viel empfindlicher; er mufs aber auch immer wieder in derselben Weise aufgestellt werden, wenn die Versuche übereinstimmende und vergleichbare Resultate geben sollen.

Nach dem Vorgehenden sollte man erwarten, dafs grofse und schwere Stücke Blei wegen ihrer relativen Unbeweglichkeit zu Unterlagen für den Wieger wenig geeignet seyn müfsten; ich habe mich aber durch Versuche, welche ich mit einem 26 Pfund schweren Bleiklotz angestellt habe, überzeugt, dafs der oscillirende Wieger auch eine grofse Masse in so energische Schwingungen versetzt, dafs man die Oscillationen des Bleies überall mit der Hand fühlen und das tiefe Mittönen des Tisches hören kann, wenn man das Ohr auf denselben legt. Das angewendete Bleistück hatte

1) Die Anwendung eines solchen empfindlichen Resonanzbodens führte zu einem niedlichen Versuche, der mir erwähnenswerth scheint. Legt man auf den Boden eines umgekehrten Cigarrenkistchens kleine würfelähnliche Stückchen Steinsalz, so kann man heifsgemachte Geldstücke auf dieser Unterlage anhaltend tönen lassen. Ein russischer Platinrubel, ein Louisd'or, ein sächsisches Zwei-Neugroschenstück und ein Dreipfenning gaben singende, meistens ziemlich hohe Töne. Wenn ich die Steinsalzstückchen auf den Tisch legte, so konnte ich darauf heifse Geldstücke wohl zum Zittern, aber nicht zum anhaltenden Tönen bringen. Feiner Sand, welcher auf die singenden Münzen gestreut wurde, zeigte keine Bewegung.

die halbcylindrische Gestalt der käuflichen Bleibarren und lag auf der untern Fläche, obgleich dieselbe nicht gerade eben war, wegen seines bedeutenden Gewichts doch fest. Der Wieger wurde auf die obere convexe Fläche in der Längsrichtung so gelegt, dafs er mit dem vordern Ende auf eine blank geschabte Stelle zu liegen kam, und wurde an seinem Stiele durch ein winkelförmig gebogenes Bleiblech unterstützt, welches auch auf dem Bleiklotze ruhte. Der Ton ist energisch, hart und klirrend und in Beziehung auf Charakter und Höhe veränderlich, obgleich der auf diese Weise eingerichtete Apparat von Erschütterungen und anderen äufseren Einwirkungen weniger gestört wird als der Apparat mit leichter Unterlage. Man fühlt, wenn man das Bleistück anfafst, dafs seine Masse zittert, der Ton wird aber durch eine schon ziemlich kräftige Berührung nicht gestört oder verändert. Die Bestimmung der Temperatur gab das überraschende aber wiederholt erlangte Resultat, dafs der Wieger bei diesem Versuche bis zu einer sehr niedrigen Temperatur tönte. Der nicht armirte kleine kupferne Wieger tönte nämlich, während das mit ihm verbundene Thermometer von 40° R. bis 28° R. sank. Hierauf wurde der Wieger mit den beiden horizontalen Schwingkolben versehen, und fing derselbe in Folge dieser Ausrichtung wieder an zu tönen. Der Ton dauerte fort bis die Temperatur auf 21° R. gesunken war. Diefs ist die niedrigste Temperatur, bei welcher ich bis jetzt die Oscillationen der Wieger beobachtet habe. Da die Temperatur der Luft im Zimmer 14,2° R. betrug, und anzunehmen ist, dafs die Temperatur der grofsen Bleimasse davon nicht sehr verschieden gewesen seyn kann, so dürfte in diesem Falle die Temperaturdifferenz zwischen Wieger und Unterlage nicht viel über 7° R. betragen haben. Es dürfte hiernach nicht schwer seyn, einen Wieger durch die Sonnenstrahlen so weit erwärmen zu lassen, dafs er auf einem Stück Blei oscillirt.

Sind alle Bedingungen für das Eintreten der Erscheinungen entschieden vorhanden, so fangen die Wieger in der Regel sofort nach dem Auflegen von selbst zu tönen

an, oder es genügt eine leise Berührung, ein kleiner Anstofs, um dieselben in Schwingung zu versetzen. In vielen Fällen ist aber dazu eine besondere durch Uebung zu erlangende Geschicklichkeit und viele Geduld erforderlich. Stöfse, welche den Wieger in Schwankungen versetzen, sind sehr oft vergeblich, während kleine, leichte Schläge, welche manchmal rasch hintereinander zu wiederholen sind, den Anfang der Erscheinung herbeiführen. Manchmal ist sogar die Stelle, an welcher der Schlag dem Wieger versetzt wird, von Wichtigkeit für das Gelingen des Versuches. Allgemeine Regeln lassen sich darüber nicht geben; doch dürfte die Bemerkung nützlich seyn, dafs die leichten Hülfen, welche den Wieger mehr erschüttern als bewegen, sich besonders wirksam gezeigt haben, wenn harte Körper als Unterlage gebraucht wurden.

6. Einige Resultate der Versuche.

Ich habe in dem Vorangehenden meinen Apparat und das Verfahren bei den Beobachtungen deswegen so ausführlich beschrieben, damit die Ergebnisse meiner Versuche, welche mit der recipirten Ansicht über den Trevelyan-Versuch zum Theil im Widerspruch stehen, einiges Vertrauen erregen und andere Physiker zur Wiederholung und Erweiterung meiner Versuche veranlassen möchten. Die zweckmäfsige Anwendung des Trevelyan-Instruments scheint mir Aufschlufs über die Cohäsionsverhältnisse der Körper zu versprechen und dürfte in Zukunft auch ein bequemes diagnostisches Werkzeug zur Unterscheidung mancher Substanzen, besonders von Legirungen liefern. Die Reinheit des Bleies läfst sich mit dem Apparate gewifs sicher prüfen, ebenso wie sich Zink von Kadmium damit sicher unterscheiden läfst.

Die Versuche, welche ich mit Wiegern aus Kupfer, Eisen, Silber, Messing, Zink, Neusilber, Antimon, Wismuth, Blei, Zinn und Graphit auf Unterlagen aus verschiedener Substanz mit günstigem Erfolge angestellt habe, sind sehr umfangreich und dürften sich schon deshalb zur ausführlichen

Mittheilung nicht eignen. Ich beschränke mich deshalb auf auf einige Bemerkungen und Andeutungen über einzelne Experimente und auf die Zusammenstellung einiger Versuche, welche ich mit Wiegern aus Kupfer, Eisen, Silber und Antimon gemacht habe.

Wir verdanken den Untersuchungen der früheren Beobachter, namentlich Trevelyan und Tyndall, schon den Nachweis, dafs eine grofse Anzahl von Körpern zu Unterlagen für den heifsen Wieger geeignet ist. Ich kann zur Verlängerung der Reihe dieser Körper einen kleinen Beitrag liefern; denn der Versuch gelingt bei meiner Einrichtung des Apparats auch mit folgenden als Unterlage probirten Körpern ganz sicher und zum Theil bei niedriger Temperatur, nämlich mit Nickel, Aluminium, Palladium, Neusilber, Schwefelkies, Glanzkobalt, Bleiglanz, Bitterspath, Diopsid, Feuerstein, Granat und Topas. Auf Glas ist es den früheren Beobachtern schon gelungen, Erzitterungen des Wiegers zu erhalten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich dadurch, dafs ich die horizontalen Schwingkolben am Wieger mit doppelt so grofsen Kugeln versah, oder auch beide Paare von Kugeln combinirte, auf weifsem Spiegelglase den kupfernen und auch den eisernen Wieger in so anhaltende Oscillationen zu versetzen, dafs ich einen deutlichen Ton hörte. Es wollte mir scheinen, als wenn der Versuch mit dem eisernen Wieger, welcher das eine Mal elf Minuten ununterbrochen tönte, etwas besser gelänge. Noch schwieriger als auf Glas gelingt der Versuch, wenn man den Wieger auf Kalkspath, Turmalin oder Kryolith legt. Entschieden negativ war das Resultat der wiederholten Versuche, bei welchen ich einen Beryllkrystall als Unterlage anwendete.

Ein Versuch, welcher mit einer Unterlage aus einer Substanz mifslingt, ist noch kein Beweis, dafs diese Substanz überhaupt zur Hervorrufung der Erscheinung nicht geeignet sey; denn verschiedene Exemplare derselben Species, verschiedene Individuen von derselben Krystallform, ja sogar einige Flächen desselben Krystalles zeigen, mit dem heifsen

Wieger untersucht, ein verschiedenes Verhalten. Ich verdankte Hrn. Prof. Marbach die Gelegenheit, eine Anzahl schöner Schwefelkieskrystalle zu untersuchen, mit welchen derselbe seine thermo-elektrischen Versuche angestellt hat. Der kupferne Wieger tönte auf allen geprüften Würfel- und Octaederflächen der Schwefelkiese; aber es zeigte sich in Beziehung auf die zum Gelingen des Versuchs erforderliche Temperatur schon eine Verschiedenheit im Verhalten einzelner Krystalle und Flächen, wobei zu bemerken ist, dafs die Beschaffenheit der Fläche nach den sonstigen Erfahrungen oft gerade das entgegengesetzte Verhalten erwarten liefs. Bei der Anwendung der eisernen Wieger trat diese Verschiedenheit noch deutlicher hervor, indem der Versuch mit einzelnen Krystallen gelang, mit andern entschieden mifslang. Die Krystalle, welche Hr. Marbach als negativ bezeichnet hatte, zeigten sich im Allgemeinen geeigneter zu dem Versuche. Dafs Elektricität bei dem Trevelyan-Versuche mitwirke, scheint mir nicht wahrscheinlich; doch dürfte die Vermuthung gerechtfertigt seyn, dafs gleiche Cohäsionsverhältnisse auch einen ähnlichen Einfluſs auf die Bewegung der Wärme und der Elektricität ausüben.

Die Versuche, welche ich mit Wiegern aus verschiedenen Metallen angestellt habe, zeigten, dafs ein Wieger aus einem die Wärme besser leitenden Metalle in den meisten Fällen allerdings besser tönt als wie ein Wieger aus einem schlechteren Wärmeleiter, und dafs im Allgemeinen kupferne und silberne Wieger die geeignetsten sind; in nicht wenigen Fällen tönt aber der Wieger aus dem schlechteren Wärmeleiter auf gewissen Unterlagen besser und bei niedrigerer Temperatur. Auf Bleiglanz z. B. tönt unter übrigens gleichen Umständen ein eiserner Wieger entschieden besser als ein kupferner, ein Wieger aus feinem Silber dagegen wieder besser als der eiserne. Merkwürdig ist das Verhalten eines Wiegers aus Antimon. Derselbe tönte auf einer Wismuthsplatte besser als auf einer Bleiplatte, zeigte auf Iodkalium sich wirksamer als der Kupferwieger und oscillirte auf Steinsalz, Flufsspath und Bergkrystall ganz ent-

schieden und zum Theil bei niedriger Temperatur, konnte aber auf Unterlagen wie Zinn, Zink, Kadmium, Neusilber und Eisen, welche für den kupfernen Wieger sehr geeignet sind, nicht in dauernde Oscillationen versetzt werden. Die Reihenfolge, in welcher verschiedene Körper zu Unterlagen geeignet sind, ist demnach, wie sich auch aus anderen Versuchen ergeben hat, eine andere, wenn ein Wieger aus einem anderen Metalle bei dem Versuche angewendet wird.

Auf eine nähere Erörterung dieser Verhältnisse einzugehen, mufs ich mir für jetzt versagen, da ich sonst die Gränzen dieser Mittheilung überschreiten würde. Die in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellten Beobachtungen dürften übrigens schon den Nachweis liefern, dafs die von A. Seebeck aufgestellten Gesetze wohl im Grofsen und Ganzen das Verhalten der heifsen Wieger zu den Unterlagen ausdrücken, auf Allgemeinheit aber nicht mehr Anspruch machen können.

Bei den Versuchen, deren Resultate die Tabelle IV enthält, wurden die Unterlagen in der Form von dünnen und zugeschärften Blechen angewendet, und die Wieger waren überall mit den horizontalen Schwingkolben versehen; bei den Versuchen der Tabelle V dagegen oscillirten die meistens nicht armirten Wieger auf der ebenen Fläche der plattenförmigen Unterlagen. Wo der Versuch mit dem nicht armirten Wieger nicht gelingt, oder die Temperaturbestimmung bei Anwendung des aufrechten Pendels oder der Schwingkolben von Interesse zu seyn schien, ist der Temperaturangabe ein *p* oder *s* vorgesetzt. Für einige Versuche, bei welchen das Thermometer nicht mehr angewendet werden konnte, habe ich mit *L* diejenige Temperatur bezeichnen wollen, wo der Leidenfrost'sche Versuch auf dem heifsen Wieger nicht mehr gelingt, nach meiner Vermuthung etwa 130° bis 150° R. Die Versuche, auf welche sich die Angaben in den beiden letzten Columnen beziehen, sind nicht mit soliden Wiegern aus feinem Silber und aus Antimon angestellt, sondern mit dem oben beschriebenen eisernen Wieger, welcher mit passenden Einsatzstücken aus

den genannten Metallen versehen war. Die als Unterlagen angewendeten Körper sind gröfstentheils dieselben, welche bei den schon mitgetheilten Versuchen gebraucht wurden. Das Blech aus der Legirung von Blei und Zinn in No. 2 der Tabelle IV enthält nach einer Analyse von Dr. Poleck 72,3 Theile Blei und 27,7 Theile Zinn. Die Unterlagen in No. 6 und 7 waren von käuflichem Messing- und Neusilberblech genommen. Das Wismuthblech in No. 15 war dünn gegossen und mit der Feile zugeschärft. In No. 7 der Tabelle V war ein kleiner Würfel aus Nickel, wie es im Handel vorkommt, die Unterlage. Interessant war es mir, ein Stück Wood'sches Metall, welches ich von Prof. P. Ries erhielt, mit den erwärmten Wiegern untersuchen zu können. Die leichtflüssige Legirung von 15 Theilen Wismuth, 8 Theilen Blei, 4 Theilen Zinn und 3 Theilen Kadmium, welche bei 68° C. schmelzen soll, zeigte sich für Wieger aus Silber, Kupfer, Eisen als geeignete Unterlage, wenn die Wieger mit horizontalen Schwingkolben versehen worden waren. Wendet man die Wieger nicht armirt an, so gelingt der Versuch nicht, weil die Wood'sche Metall-Legirung weich wird und schmilzt, ehe die Wieger die zur Erzeugung anhaltender Oscillationen erforderliche Temperatur erreicht haben. Das angewendete Stück dieser Legirung wurde mittelst des oben erwähnten kleinen Schraubstocks befestigt; es hatte aber eine Dicke von 2,5 Millimeter, so dafs es nicht als Blech anzusehen ist. Die Minuszeichen zeigen wie in den früheren Tabellen an, dafs der Wieger auf der betreffenden Unterlage nicht in dauernde Oscillationen versetzt werden konnte.

Tabelle IV.

No.	Die Unterlage waren Bleche von	Wieger mit Schwinghalben. Der kupferne Wieger tönt bis	Der eiserne Wieger tönt bis	Der silberne Wieger tönt bis	Der Wieger von Antimon tönt bis
1	Blei	27° R.	37° R.	26° R.	45° R.
2	Legirung von Blei u. Zinn	30°	39°	31°	57°
3	Zink	27°	52°	23°	—
4	Kadmium	28°	35°	25°	80—°
5	Zinn	45°	47°	38°	L
6	Messing	30°	33°	24°	80+°
7	Neusilber	31°	29°	35°	63°
8	Eisen	49°	L	39°	—
9	Stahl	42°	62°	36°	—
10	Kupfer	33°	80+°	29°	—
11	Silber	27°	33°	27°	—
12	Gold	28°	29°	33°	—
13	Platin, sehr dünn	38°	40°	41°	87+°
»	» etwas stärker	42°	50°	38°	—
14	Palladium	45°	65°	32°	—
15	Wismuth	70°	70°	54°	80+°

Tabelle V.

No.	Die Unterlagen waren Platten von:	Der kupferne Wieger tönt bis	Der eiserne Wieger tönt bis	Der silberne Wieger tönt bis	Der Wieger von Antimon tönt bis
1	Blej	29° R.	30° R.	31° R.	p 86° R.
2	Zink	37°	—	46°	—
3	Kadmium	44°	70°	43°	—
4	Zinn	40°	52°	43°	—
5	Stahl	39°	53°	47°	—
6	Schmiedeisen	60°	—	66°	—
7	Nickel	83°	—	60°	—
8	Wismuth	80°	150°	58°	120° p 80°
9	Neusilber	42°	70°	47°	—
10	Wood'sches Metall	s 32°	s 39°	s 30°	—
11	Steinsalz	35°	40°	40°	105° p 49°
12	Flufsspath	63°	110°	66°	p 108°
13	Iodkalium	s 57°	s 54°	97° s 43°	105° p 46°
14	Bergkrystall	80° p 52°	150° p 55°	80° s 54°	s L
15	Bleiglanz	s 80+°	s 68°	s 58°	s L

Ich schliefse diese Mittheilungen mit einigen Bemerkungen über die bei diesen Versuchen hörbar werdenden Töne und die Schwingungsweise des Wiegers. Von einer genaueren Beobachtung dieser Töne dürfte, wie mir scheint, ein besonderer Aufschlufs über die Erscheinung nicht zu hoffen seyn, weil diese Töne von dem Mitschwingen der mit dem Apparate zusammenhängenden Körper, namentlich des Tisches, abhängig sind. Nimmt man ein Stück Blei in die eine Hand und hält mit der andern den erwärmten Wieger, den man leicht beweglich mit zwei Fingern am Stiele fafst, so gegen die blanke Bleifläche, dafs die vordern Enden der untern Längskanten darauf ruhen, so hört man sehr wenig vom Tone, obgleich man die Oscillationen deutlich fühlt. Diefs ist ein Beweis, dafs die etwa zu bemerkenden musikalischen Eigenschaften des Tons der Resonanz anderer Körper verdankt werden. Die Töne weichen ferner in Beziehung auf ihre Intensität und ihren Charakter in Folge der verschiedenen Härte, Elasticität und anderer Cohäsionseigenschaften der Unterlagen sehr von einander ab und sind bezüglich ihrer Höhe sehr veränderlich. Sie werden immer allmählich höher und zwar meistens in Sprüngen von kleineren oder gröfseren Intervallen, fallen dann wieder zu der früheren Tiefe zurück, oder hören oft plötzlich auf, wenn eine bestimmte Höhe erreicht ist, selbst wenn die Temperatur des Wiegers noch für dauernde Schwingungen hinreicht. Wenn man die Oscillationen durch einen Anstofs wieder eingeleitet hat, so hört man in der Regel zuerst wieder den alten tiefern Ton, der dann wieder allmählich höher wird. Wenn die Abkühlung des Wiegers weiter vorrückt, so verschwinden die ersten tieferen Töne und treten höhere mehr hervor. Bei meinen Wiegern herrschten die Töne *d*, *e*, *f*, *g* aus der grofsen und kleinen Octave am meisten vor, doch traten neben denselben auch tiefere und auch höhere Töne bis zu der zwei- und dreigestrichenen Octave auf. Nicht selten hört man mehrere Töne zu gleicher Zeit. Man kann auch bestimmte Veränderungen des Tons willkührlich herbei-

führen, z. B. zwei Töne mit einander wechseln lassen, wenn man, während der Wieger oscillirt, leichte Schläge von zweckmäfsiger Stärke auf bestimmte Stellen desselben ausführt, woraus folgt, dafs der Wieger unter übrigens gleichen Umständen mit verschiedener Geschwindigkeit oscilliren kann.

Man kann gewissermafsen in der Bildung des Tons drei Stadien unterscheiden, von welchen das mittlere dasjenige ist, welches man gewöhnlich beobachtet. Während desselben erhält der oscillirende Wieger an den Punkten, wo er die Unterlage momentan berührt, rasch auf einander folgende Stöfse, welche seine Schwankungen nach beiden Seiten hin begünstigen und dauernd machen und den durch die Resonanz verstärkten kräftigen Ton erzeugen. Dafs die Bewegung des Wiegers in einem Hin- und Herschwanken besteht; wobei sich die untern Kanten abwechselnd für einen Augenblick von der Unterlage trennen mögen, zeigte in vielen Fällen der Augenschein, besonders wenn man die Schwingungsweite durch Anwendung des aufrechten Pendels oder der Schwingkolben vergröfsert. Die Wellen, welche auf der Oberfläche einer Flüssigkeit in dem auf den Wieger geschraubten cylindrischen Gefäfse entstehen, weisen ebenfalls auf eine schwankende Bewegung hin. Dieselbe ist aber bei meinem Apparate, trotz der energischen Oscillationen, an welchen der Tisch laut mittönend Theil nimmt, so gleichmäfsig und von so geringer Ausdehnung, dafs der Wieger mehr nach beiden Seiten erschüttert, als bewegt zu seyn scheint. Sand und leichte Körper, die man auf die obere Fläche des Wiegers wirft, zeigen keine Bewegung an. Ich habe den Wieger mit kleinen eisernen Nägeln, die ich mit ihren Köpfen auflegte, bedeckt, und nur ausnahmsweise ein leises Zittern und Drehen an einzelnen Nägeln, nie aber eine gemeinsame Bewegung derselben bemerkt. Selbst auf den oberen Flächen der Klemmschrauben, womit die Kugeln an den horizontalen Drähten der Schwingkolben befestigt werden, bleiben die Sandkörner und Nägel unbeweglich liegen. Wenn man diese Er-

scheinung sieht, so dürfte man sich nicht leicht dazu entschliefsen, hier ein continuirliches Herabfallen des Wiegers von momentan an den wechselnden Berührungspunkten auf der Unterlage entstandenen Erhöhungen anzuerkennen. Diese Annahme dürfte bei der Betrachtung der weiteren Entwicklung der Erscheinung noch schwieriger festzuhalten seyn. Auf den energischen Ton folgt nämlich bei der fortschreitenden Abkühlung ein ganz leiser Ton, mehr ein Summen oder schwaches Klingen, welches man aber bei hinreichender Stille noch ganz deutlich hört, wenn man das Ohr nähert. Auf der Oberfläche der in dem cylindrischen Gefäfse mitschwingenden Flüssigkeit, am besten Wasser, erkennt man die sehr schwachen Wellenringe noch deutlich, so dafs man den Ton oft noch sehen kann, wenn man zweifelhaft wird, ob man ihn noch höre. Der Tisch nimmt auch an diesen äufserst schwachen Schwingungen noch Theil; denn wenn man das Ohr auf ihn legt, so hört man ihn deutlich mittönen. In diesem letzten Stadium des Tons, welches bei Anwendung mancher Unterlagen, z. B. des Neusilbers, ziemlich lange dauert und keineswegs als ein blofses Ausschwingen des Wiegers angesehen werden darf, kann von wirklichen Schwankungen des Wiegers und von einem damit verbundenen wechselweisen Abheben seiner Kanten von der Unterlage wohl nicht mehr die Rede seyn. Bei den Tönen aber, welche in die noch zu besprechende Entwicklungsstufe gehören, ist ein Schwanken des Wiegers nach beiden Seiten über zwei Berührungspunkten gänzlich ausgeschlossen, weil zu ihrer Erzeugung blofs ein Berührungspunkt mit der Unterlage nothwendig ist und der Wieger dabei in der Weise festgehalten oder unterstützt werden kann, dafs eine Oscillation nach der Seite hin unmöglich ist. Wenn der Wieger nämlich sehr heifs auf eine zu diesem Versuche geeignete Unterlage gelegt wird, so hört man neben den erwähnten tieferen Tönen eigenthümliche hohe Töne aus der zwei- und dreimalgestrichenen Octave, welche sehr energisch sind und oft von einem Kreischen und Schrillen und einem eigenthümlichen Geräusche begleitet sind. Diese

Töne sind von der Resonanz der mittönenden Körper weniger abhängig als die vorhin betrachteten, werden aber doch stärker, wenn man den in der Hand gehaltenen Apparat auf den Tisch setzt. Dafs die Schwingungsweise des Wiegers während dieser Töne eine ganz eigenthümliche ist, geht aus folgendem Versuche hervor. Wenn man, während diese Töne zugleich mit tieferen zusammenwirken, den Stiel des Wiegers vorsichtig fafst und mit leichter Hand festhält, so verschwinden die tiefern Töne und treten die höheren ruhiger und gleichmäfsiger auf. Es gelingt nun bei gehöriger Vorsicht, den Wieger so nach der Seite zu neigen, dafs er nur noch mit einer Kante auf der Unterlage ruht, ohne dafs der fortschrillende hohe Ton dadurch gestört wird. Wenn man den Wieger hinreichend ruhig in dieser schiefen Lage hält, so kann man diesen Ton ziemlich lange fortdauern lassen; wenn man aber einen kleinen Keil von der Seite her vorsichtig unter den Wieger schiebt, um denselben in der geneigten schiefen Lage auf einem Berührungspunkte stehend zu erhalten, so kann man, wenn diese Operation mit leichter und glücklicher Hand ausgeführt ist, jenen hohen Ton mehrere Minuten lang ununterbrochen beobachten. Derselbe ist noch veränderlicher als die bekannten Töne des Wiegers und trägt nicht sowohl den Charakter der Töne, welche durch stehende Schwingungen eines bestimmten Körpers entstehen, als derjenigen, welche Folge von partiellen Schwingungen unbegränzter Volumina sind, wie das Pfeifen des Windes, das Quitschen der durch Reibung erschütterten Metall- und Holzmassen. Der Ton wird aber, nachdem er seine Höhe mehrfach geändert und oft überraschend schnell gewechselt hat, auch gleichmäfsig und rein, so dafs man ihn beinahe musikalisch nennen möchte.

Zur Erzeugung dieser Töne sind nicht alle Unterlagen geeignet. Blei hat auch hier wieder den Vorzug; dann folgen Kadmium, Zink, Zinn und Eisen. Auf Flufsspath und Steinsalz haben sich, wenn der Wieger sehr heifs war, deutliche Anfänge dieser Töne gezeigt. In Beziehung auf die zum Gelingen des Versuchs erforderliche Temperatur

bemerke ich, dafs der Wieger, auch wenn Blei die Unterlage ist, schon recht heifs seyn mufste, um den Anfang der Erscheinung herbei zu führen. Wenn es aber gelungen war, durch den untergeschobenen Keil den Wieger in der schiefen Lage zu unterstützen, ohne dafs der Ton aufhörte, so hielt derselbe mehrere Mal so lange an, dafs der Wieger sich bis unter den Siedepunkt des Wassers abkühlte. Ich konnte nämlich in das auf den Rücken des Wiegers geschraubte Gefäfs Wasser giefsen und mich überzeugen, dafs auf der Oberfläche desselben sich keine Spur von den bei der geringsten seitlichen Bewegung auftretenden Wellenringen zeigte. Nach dem beendigten Versuche war die Temperatur des Wassers in dem cylindrischen Gefäfse etwa 50 bis 60° R.

Die in dem Vorangehenden mitgetheilten Thatsachen weisen nach meiner Ansicht entschieden darauf hin, dafs die in Rede stehende Erscheinung nicht durch die Schwankungen des erhitzten Wiegers hervorgerufen oder bedingt ist, sondern dafs der als Unterlage dienende kalte Körper durch die Berührung mit dem heifsen in eine oscillirende Bewegung versetzt wird, bei welcher der aufliegende Körper, sey es an dem einen Berührungspunkte oder an mehreren, rasch auf einander folgende Stöfse erhält und dadurch schwingt und tönt und dabei auch in einer schwankenden Bewegung erhalten werden kann, wenn er zu Folge seiner Construction hinreichend beweglich ist. Es würde sich für diese Ansicht noch Manches anführen lassen; ich mufs mich aber für jetzt auf diese Andeutung beschränken, da ein näheres Eingehen auf die hier in Betracht kommenden Verhältnisse zu weit führen würde.

II. *Ueber die Gesetze der Vertheilung des Magnetismus in Elektromagneten, bezüglich einiger von Hrn. Prof. Wiedemann in Basel erhobener Bedenken; von Dr. Julius Dub.*

Die von mir vor mehreren Jahren veröffentlichten Gesetze über die Vertheilung des Magnetismus in den Magnetkernen und deren Wirkung nach aufsen [1]) haben einige Physiker deshalb unbefriedigt gelassen, weil diese Gesetze nicht gleichzeitig mathematisch begründet worden sind, während andere Physiker eine umfangreichere experimentelle Bestätigung beanspruchten. Was nun die mathematische Begründung betrifft, so ist dieselbe deshalb bis jetzt noch nicht möglich, weil uns die Kenntnifs der Vertheilung des Magnetismus im Innern des Kernes mangelt. Wir müssen uns daher für jetzt mit Experimentaluntersuchungen begnügen, denen allerdings stets Versuchsfehler anhaften, die jedoch bis *zu diesen Gränzen* immer noch zuverlässiger sind als solche Formeln, denen, wenn sie auch aus allgemeinen Gesichtspunkten entwickelt sind, eine zu grofse Allgemeinheit beigelegt wird. Zu den Physikern, welche einer auf theoretischem Wege erlangten Formel unbedingt den Vorzug vor einer empirischen geben, selbst wenn die Gränzen der ersteren nicht inne gehalten werden, mufs ich Wiedemann rechnen. Obgleich ich nun in dieser Beziehung nicht mit ihm einverstanden bin, so kann ich ihm doch nur Dank wissen, dafs er die gewifs nicht von ihm allein gehegten Zweifel gegen einige von mir aufgestellte Sätze ausgesprochen und mir dadurch Veranlassung gegeben hat, auf dieselben näher einzugehen und die erhobenen Zweifel möglichst zu beseitigen.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 248 u. 436; Bd. 94, S. 573; Bd. 102, S. 199; Bd. 104, S. 234 und Bd. 106, S. 83.

Bevor ich zur Darlegung der aufs Neue unternommenen Untersuchungen schreite, wird es gut seyn, noch einmal hervorzuheben, dafs in dem Folgenden nach dem Vorgange von Lenz und Jacobi unter »*freiem*« Magnetismus die Wirkung eines Mangnetkernes auf eine in Entfernung befindliche Magnetnadel, und unter »*erregtem*« Magnetismus die Menge Magnetismus verstanden wird, welche durch die magnetische Scheidungskraft in jedem einzelnen Querschnitt hervorgerufen, und die gemessen wird durch die inducirende Wirkung, welche ein Magnet auf eine ihn umgebende Drahtspirale ausübt, wenn entweder der Magnetismus in ihm erregt oder aufgehoben wird. Lenz und Jacobi sagen darüber[1]): »Es versteht sich, dafs diese Untersuchung (nämlich die hinsichts des *erregten* Magnetismus) nicht zu verwechseln ist mit der von Coulomb zuerst unternommenen über die Vertheilung des *freien* Magnetismus in einem Magnetstabe. Bei diesen ist die Rede von der Wirkung des Magnetismus auf einen aufserhalb befindlichen Punkt, bei unseren Untersuchungen aber wollen wir den definitiven Zustand des Gleichgewichts, gewissermafsen die Spannung kennen lernen, die durch die vertheilende Wirkung der magnetischen Partikel unter sich in jedem Querschnitte des Magneten hervorgerufen wird. Es giebt, wie wir glauben, nur ein Mittel diesen Zustand kennen zu lernen und wirklich zu messen, und dieses bietet uns unsere bisherige Anwendung der Inductionsströme dar, die wir erhalten, wenn wir das magnetische Gleichgewicht der Spannung aufheben und durch Unterbrechung des galvanischen Kreises den Magnetismus verschwinden lassen.« Gehen wir also von der theoretischen Ansicht aus, dafs der Magnetismus durch Drehung der Molecularmagnete entstehe und auch wieder verschwinde, so mufs der Inductionsstrom, der durch diesen Vorgang auftritt, um so stärker seyn, je mehr Molecüle gedreht werden, und je gröfser die Drehung derselben ist. Wenn daher in den auf einander folgenden Schichten die Molecüle sich dre-

[1]) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 274.

hen, so wird dadurch ein Inductionsstrom erzeugt, ohne dafs deshalb freier Magnetismus bemerkt zu werden braucht. Der *freie* und der *erregte* Magnetismus unterscheiden sich daher auch in ihrer Erscheinung so von einander, dafs der freie Magnetismus in der Mitte jedes Magnets Null ist und an den Enden sein Maximum hat, während der erregte Magnetismus umgekehrt von den Enden bis zur Mitte hin wächst.

Die Ausstellungen, welche Wiedemann in seinem Werke: »Die Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus, Braunschweig 1861,« gegen die von mir aus meinen Versuchen gezogenen Schlüsse gemacht hat, erstrecken sich auf zwei Abschnitte derselben, nämlich auf die Gesetze der Wirkung des freien und erregten Magnetismus hinsichts des *Durchmessers* und der *Länge* der Magnetkerne, welche auf ihrer ganzen Ausdehnung mit der galvanischen Spirale gleichmäfsig bedeckt sind.

Die nachfolgenden Experimentaluntersuchungen haben den Zweck, einerseits die wichtigsten der ausgesprochenen Zweifel zu heben, anderseits nachzuweisen, dafs die bis jetzt vorhandenen mathematischen Entwicklungen noch keine Zweifel gegen die Zuverlässigkeit der von mir ausgesprochenen Gesetze begründen. Der Natur der Sache gemäfs zerfällt die Darlegung in zwei Theile, deren einer die Wirkung der Kerndurchmesser, der andere die Länge der Kerne behandelt.

I. Die magnetisirende Wirkung der Magnete von verschiedenem Durchmesser.

1. Ehe ich die Untersuchungen über die Wirkung der Magnetdurchmesser unternahm, waren bereits solche von Lenz und Jacobi und von v. Feilitzsch vorhanden, welche nach der Meinung der Experimentatoren zu dem Resultat geführt hatten, dafs *der freie Magnetismus den Durchmessern der Magnetkerne proportional sey.* Abgesehen davon, dafs ich dieses Resultat mit den von mir direkt gemachten Beobachtungen nicht in Einklang fand, widersprach

demselben auch die Beobachtung, *dafs die Anziehung sich den Kerndurchmessern proportional zeigte*[1]). Da nämlich feststeht, dafs *die Anziehung im quadratischen Verhältnifs zum freien Magnetismus steht*, so folgt daraus unmittelbar, dafs der *freie* Magnetismus sich wie die Quadratwurzeln der Kerndurchmesser verhalten müsse.

Diesen Satz hatte bereits früher Müller aufgestellt[2]), allein er ging aus einer Formel hervor, deren Nothwendigkeit nicht direkt einleuchtet, deren Anwendbarkeit sich jedoch innerhalb der Gränzen bewährte, bis zu denen die Versuche ausgedehnt wurden.

Nachdem ich darauf Gelegenheit gehabt hatte, die Versuche mit Magnetkernen bis zu 6 Zoll Durchmesser auszudehnen, welche alle das genannte Gesetz zeigten, habe ich die Versuche von Lenz und Jacobi, so wie die von v. Feilitzsch näher beleuchtet, und es ergab sich besonders bei den Versuchen von Lenz und Jacobi eine ganz vollkommne Uebereinstimmung des Magnetismus mit den Wurzeln der Kerndurchmesser[3]). Es sind zwei Versuchsreihen, welche Lenz und Jacobi anführen. Die erste[4]) wurde mit einer Spirale erhalten, welche den Durchmesser des dicksten Kernes (3″) hatte. In diese wurden sämmtliche Kerne bis zu $\frac{1}{6}$″ Durchmesser eingeführt. Die zweite Versuchsreihe erhielten Lenz und Jacobi mit denselben Kernen, aber so, dafs diese jedesmal von der Spirale eng umschlossen waren. Ich führe diese beiden Versuchsreihen, weil sie besonders wichtig sind, hier noch einmal an, lasse aber den mit dem $\frac{1}{6}$″ dicken Kerne erhaltenen Versuch weg, weil nach Lenz und Jacobi in demselben Sättigung eingetreten war.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 261 u. 442.
2) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 241.
3) Dub, Elektromagnetismus S. 210 u. 212.
4) Pogg Ann. Bd. 61, S. 257.

I.

Durchmesser	Verhältnifs d. Durchmesser $= d$	$\sqrt{d}$	$m - S = M$	$M - V$	$\frac{M-V}{\sqrt{d}}$
$\frac{1}{3}''$	2	1,414	0,08731	0,08731	617
$\frac{1}{2}''$	3	1,732	0,11166	0,10658	615
$\frac{2}{3}''$	4	2	0,14152	0,12775	638
$\frac{5}{6}''$	5	2,236	0,15831	0,14081	627
$1''$	6	2,45	0,17489	0,15104	616
$1\frac{1}{2}''$	9	3	0,24569	0,19544	651
$2''$	12	3,464	0,30796	0,22407	646
$2\frac{1}{2}''$	15	3,87	0,36713	0,24157	624
$3''$	18	4,242	0,44731	0,26422	623

II.

Durchmesser	d	$\sqrt{d}$	m	$\frac{m}{\sqrt{d}}$
$\frac{1}{3}''$	2	1,414	13,603	9596
$\frac{1}{2}''$	3	1,732	16,735	9662
$\frac{2}{3}''$	4	2	20,620	10310
$\frac{5}{6}''$	5	2,236	22,841	10214
$1''$	6	2,45	24,914	9492
$1\frac{1}{2}''$	9	3	31,803	10001
$2''$	12	3,464	40,946	11820
$2\frac{1}{2}''$	15	3,87	49,127	12684
$3''$	18	4,242	55,558	13092

In diesen beiden Reihen giebt die letzte mit $\sqrt{d}$ dividirte Colonne das Verhältnifs des Magnetismus zur Quadratwurzel des Durchmessers. In der Versuchsreihe I sind in der $m - S = M$ überschriebenen Spalte die Beobachtungen von Lenz und Jacobi nach Abzug der Wirkung, welche die galvanische Spirale ohne eingeführten Kern hat, aufgeführt; denn diese mufs natürlich abgerechnet werden, wenn man ein Urtheil über den Einflufs des Eisenkernes erlangen will. Die folgende $M - V$ überschriebene Spalte enthält nun die Werthe, welche nach dem Experiment von

Lenz und Jacobi selbst sich ergeben haben müfsten, wenn die Spiralen den Kern eng umschlossen hätten. Nach dem genannten Experiment [1]) nimmt nämlich der Magnetismus eines Stabes, wenn er in verschieden weite Spiralen eingeführt wird, in dem Verhältnifs ab, dafs bei einer doppelt so weiten Spirale als die, welche den Kern eng umschliefst, etwa $\frac{1}{11}$ des Magnetismus weniger erregt wird als bei der den Kern eng umschliefsenden. Ich habe hiernach berechnet, welcher Magnetismus sich gezeigt haben müfste, wenn die Spiralen den Kern umschlossen hätten. Die durch diese Correction erhaltenen Werthe stehen unter $M - V$ verzeichnet. Dividirt man diese Werthe durch die Wurzeln der Kerndurchmesser, so ergeben sich die Zahlen der letzten Colonne. Dieselben variiren, wie man sieht, so wenig, dafs aus dieser ganz unzweifelhaft hervorgeht, *dafs der in den Stäben erregte Magnetismus den Wurzeln der Durchmesser der Eisenkerne proportional ist.*

Auch die Versuchsreihe II giebt in der letzten Colonne ziemlich constante Werthe, allein die der drei stärksten Magnete weichen doch mehr ab, als dafs man das Verhältnifs constant nennen könnte. Da jedoch die Werthe bis zu dem Stabe von $1\frac{1}{2}''$ Durchmesser dieselben bleiben und *aufserdem hier die Wirkung der Spirale für sich nicht in Abzug gebracht ist*, so mufs man selbst nach dieser Reihe auf den obigen Satz schliefsen.

2. Mit diesem von mir aus den Resultaten gezogenen Schlufs ist nun Wiedemann nicht einverstanden. Weil nämlich alle von mir in Bezug auf diesen Fall unternommenen Versuche mit Spiralen von derselben Weite angestellt worden sind, in welchem Falle denn allerdings die stärkeren Kerne etwas zu grofse Werthe im Verhältnifs zu den dünneren ergeben müssen, was doch gar nicht geleugnet werden kann, behauptet Wiedemann [2]): »Jedenfalls hat weder das eine noch das andere der bisher ausgesprochenen Gesetze, wenigstens nach den bisher vorliegenden Ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 47, S. 248.
2) Galv. u. Elektrom. II, S. 328.

suchen, eine ganz allgemeine Gültigkeit, da ja die Quotienten $\frac{m}{\sqrt{d}}$ nicht ganz constant sind, sondern bei *allen* Versuchen mit Zunahme des Durchmessers der Stäbe wachsen.«

Man wird einsehen, dafs Wiedemann von *allen* diesen Versuchen die eben aufgeführte Reihe I hätte ausnehmen müssen, denn in dieser sind doch die Quotienten constant. Da jedoch Wiedemann der Meinung ist[1]), das Gesetz müsse complicirter seyn, so läfst er die eben genannte Reihe deshalb nicht gelten, weil ich, um sie herzustellen, die vorn erwähnte Correction angebracht habe, wonach bei doppelt so weiter Spirale durch die Seitenwirkung der Endwindungen $\frac{1}{11}$ des Magnetismus verloren geht. Wiedemann sagt in Bezug hierauf[2]): »Nach dieser *freilich etwas freien* Correction schwanken denn in der That die Quotienten $\frac{m}{\sqrt{d}}$ *nur* im Verhältnifs 617 — 651 — 623.«

Unter der Bezeichnung »*freilich etwas freien Correction*« kann doch Wiedemann hier nichts Anderes als *willkührliche, unbegründete* Correction verstehen. Nun sehe ich aber in der That nicht ein, welche Willkühr mir in diesem Falle vorzuwerfen ist, wenn ich das von Lenz und Jacobi auf experimentellem Wege festgestellte Verhältnifs hier zur Anwendung bringe. Die Reihe, welche Lenz und Jacobi ausführen, ist folgende[3]). Derselbe Kern wird in Spiralen von folgendem innern Durchmesser eingeführt, und es ergiebt sich:

III.

Weite der Spirale	Magnetismus
2″	0,133
2″,3	0,131
2″,6	0,129
2″,9	0,125
3″,3	0,121
3″,7	0,122

1) Galv. u. Elektrom. Bd. II, S. 328.
2) Galv. u. Elektrom. Bd. II, S. 325.
3) Pogg. Ann. Bd. 47, S. 248.

Hiernach nimmt der Magnetismus bei Erweiterung der Spirale von 2″ bis 3″,7 um $\frac{1}{13\frac{1}{3}}$, d. h. um $\frac{1}{12}$ ab. Mufs nicht ein Jeder zugeben, dafs bei der Erweiterung der Spirale bis auf den doppelten Durchmesser hiernach der Magnetismus um $\frac{1}{11}$ sich verringern werde? Ich sehe in der That nicht, was bei dieser Annahme »freilich etwas frei« genannt werden kann.

Nehmen wir nämlich an, dafs Lenz und Jacobi noch eine um 0″,3 weitere, also eine 4″ weite, Spirale angewandt hätten, so würde doch die Abnahme nach der vorstehenden Reihe *wenigstens* wieder 0,002 betragen haben, so dafs also dann bei dieser Spirale sich als Magnetismus *höchstens* 0,121 ergeben haben könnte. Dafs bei dem Werthe 0,121 der Magnetismus wieder steigt, beruht sicher auf Versuchsfehlern, denn bei den beiden vorhergehenden nimmt er dafür jedes Mal um 0,004 ab. Wäre nun der durch die 4″ weite Spirale erregte Magnetismus 0,120, so betrüge dann der Verlust $\frac{1}{13\frac{1}{3}}$, d. h. beinahe $\frac{1}{10}$, ich habe also noch etwas zu »ängstlich,« nicht aber »etwas frei« corrigirt, wenn ich nur $\frac{1}{11}$ als Verlust in Rechnung stelle!

Um nun aber auch diese Correction noch näher zu begründen, habe ich Spiralen anfertigen lassen, deren Durchmesser von $\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll wachsen. In diese Spiralen, deren Durchmesser $\frac{1}{2}$″, $\frac{3}{4}$″, 1″, $1\frac{1}{2}$″ und 2″ beträgt, habe ich einen $\frac{1}{2}$″ dicken Eisenkern von 1 Fufs Länge der Reihe nach eingeführt und dabei folgendes Resultat erhalten:

IV.

Weite der Spiralen	Windungszahl $=W$	α	s	tg α	tg s	tg α − tg s	$\frac{\text{tg }\alpha - \text{tg }s}{W}$
$\frac{1}{2}$″	319	27,5	0°,6	0,5206	0,01047	0,51013	1567
$\frac{3}{4}$″	396	27,25	0°,8	0,5150	0,01396	0,50104	1494
1″	332	26,5	1°	0,4986	0,01745	0,48115	1449
$1\frac{1}{2}$″	320	25,6	2°	0,4791	0,03492	0,44418	1388
2″	340	26,5	3°,5	0,4986	0,06116	0,43744	1286

Diese Resultate sind in der Weise erhalten, dafs ein $\frac{1}{2}$″ starker 1 Fufs langer Eisenstab der Reihe nach in alle die

obigen Spiralen eingeführt ward, während dieselben von einem constanten Strome durchflossen wurden, der die Nadel meiner Temperaturbussole auf 20° ablenkte. Der Eisenkern lag in der Richtung senkrecht auf den magnetischen Meridian, und $19\frac{1}{2}''$ entfernt in der Verlängerung seiner Axe befand sich an einem Coconfaden hängend eine 1″ lange Magnetnadel, die auf einem 8″ langen kupfernen Zeiger befestigt ist. Die angewandten Spiralen hatten nicht alle dieselbe Windungszahl, die zweite Spalte enthält die Anzahl dieser Windungen. In der dritten, mit α überschriebenen, Spalte sind die an der Nadel beobachteten Winkel verzeichnet. Die mit s überschriebene Colonne enthält die durch die Spiralen ohne Kern bewirkten Ablenkungen. Beide unter α und s verzeichneten Werthe sind die Mittel zweier Ablenkungen, welche dadurch erhalten wurden, dafs der Strom in den Spiralen umgekehrt ward. Die beiden folgenden Spalten enthalten die Tangenten von α und s, die vorletzte giebt die Differenz und die letzte endlich den Quotienten aus dieser Differenz durch die Anzahl der Windungen. Während also die vorletzte Spalte den freien Magnetismus des Eisenkernes giebt, enthält die letzte die Verhältnifszahlen des freien Magnetismus dieses Kernes, wenn sämmtliche Spiralen eine gleiche Windungszahl hätten.

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs mit der Zunahme des Durchmessers der Spiralen der Magnetismus desselben Kernes abnimmt. Das Verhältnifs dieser Abnahme ist etwa dasselbe, wie es sich aus den Versuchen von Lenz und Jacobi ergiebt.

3. Nach den vorn aufgeführten Untersuchungen von Lenz und Jacobi, v. Feilitzsch und Müller habe ich selbst Versuche über diesen Gegenstand angestellt und dabei nicht allein die soeben genannte Methode befolgt, sondern ich habe nach Hankel's Vorgange [1]), auch die Kraft gemessen, mit der verschieden starke Eisenkerne in eine Spirale hineingezogen werden. Diese Kraft ist ebenfalls

1) Bericht über die Verhandlungen der K. S. Gesellsch. d. Wissensch. 1850. II.

dem im Eisenkerne vorhandenen Magnetismus proportional [1]).

Die damals erhaltenen Versuchsresultate zeigen alle mehr oder weniger die Abweichungen, welche dadurch herbeigeführt wurden, dafs die Kerne von den angewandten Spiralen nicht eng umschlossen wurden. Mir standen nämlich zu jener Zeit nur zwei Spiralen zu Gebot, deren eine 1″ die andere 2″ innere Weite hatten. Nachdem ich daher Kerne von $\frac{1}{2}$″, $\frac{3}{4}$″, 1″, $1\frac{1}{2}$″ und 2″ Durchmesser in die *zwei* Zoll weite Spirale eingeführt hatte, mit denen ich dann Resultate erhielt, die in der oben genannten Weise von einander abwichen, glaubte ich den fraglichen Satz befriedigend dargethan zu haben, wenn ich zeigte, dafs die 1″ und 2″ dicken Kerne, von den ebenso weiten Spiralen umschlossen, Resultate gäben, welche das Wurzelverhältnifs der Magnetismen zu den Kerndurchmessern darthäten.

Dieser Versuch findet sich verzeichnet in Pogg. Ann. Bd. 90, S. 254, er ergiebt die Verhältnifszahlen.

V.

d	$\frac{\text{tg } b - \text{tg } s}{\sqrt{d}}$
1″	473
2″	478

Diesen Versuchen habe ich später noch andere hinzugefügt, die ich mit Kernen von 1″ bis 6″ Durchmesser bei einer Länge derselben von 3 Fufs anstellte [2]); alle wurden jedoch in eine 6″ weite Spirale eingeführt. Obgleich sich auch hier nur Abweichungen zeigten, welche durch die zu weite Spirale hervorgerufen wurden, so hat mich doch die Darstellung Wiedemann's belehrt, dafs alle diese Versuche, verbunden mit den aus den Versuchen von Lenz und Jacobi abgeleiteten Werthen, die Physiker nicht von der Gültigkeit des von mir behaupteten und schon vorher von Müller ausgesprochenen Satzes überzeugt haben.

1) Pogg. Ann. Bd. 90, S. 257.
2) Pogg. Ann. Bd. 94, S. 580.

4. Nachdem nämlich Wiedemann die von Lenz und Jacobi, von Müller, von v. Feilitzsch und von mir erhaltenen Resultate zusammengestellt hat, sagt er: [1])

»Hiernach wäre der Werth M weder der Quadratwurzel noch der ersten Potenz des Umfanges oder der Dicke proportional, vielmehr läge das richtige Verhältnifs in der Mitte zwischen beiden «

»Jedenfalls hat weder das eine noch das andere der beiden ausgesprochenen Gesetze, wenigstens nach den bisher vorliegenden Versuchen, eine ganz allgemeine Gültigkeit, da ja auch die Quotienten $\frac{M}{V d}$ nicht ganz constant sind, sondern *bei allen Versuchen (?)* mit Zunahme des Durchmessers d der Stäbe wachsen. Auch ist bei den Versuchen die elektromagnetische Scheidungskraft nicht dieselbe auf der ganzen Länge der Stäbe. Namentlich wirkt sie aber in sehr ungleichem Verhältnisse auf die verschiedenen Punkte ihres Querschnitts, da die dickeren Stäbe den inneren Raum der magnetisirenden Spirale völlig, die dünneren nur zum Theil ausfüllen. Dieser Umstand würde auch noch hervortreten, selbst wenn die Spiralen die verschieden dicken Kerne dicht umschliefsen. Auch wäre schon nach den Betrachtungen der §. 226 und folgende, selbst wenn die magnetisirende Kraft auf alle Theile gleichmäfsig wirkte, kein so einfaches Gesetz zu erwarten.«

Wir müssen diesen Satz, der das, was bisher auf diesem Felde gethan ist, summarisch darstellen soll, in seinen einzelnen Punkten betrachten. Derselbe blickt einerseits zurück auf die von Wiedemann zuvor gegebenen experimentellen Untersuchungen, andrerseits nimmt er Bezug auf die früher schon gegebenen mathematischen Entwicklungen.

A) Was das Urtheil über die experimentellen Untersuchungen betrifft, so ist dabei zu bemerken, dafs Wiedemann einerseits die von mir mit den Versuchen von Lenz und Jacobi angestellten Correctionen, welche die vorn aufgeführte Reihe I giebt, für unbegründet hält, dafs er ferner die in der Reihe V gegebenen beiden Versuchs-

1) *Galv. und Elektrom.* II, S. 328.

resultate übersehen hat, und dafs er endlich das in Bezug auf die Untersuchungen von v. Feilitzsch [1]) Bemerkte nicht für beachtenswerth hält, worin ich darauf hinweise, dafs *auch bei diesen Untersuchungen für alle verschiedenen Kerne eine einzige Spirale von einer Weite angewandt wird, welche dem Durchmesser des dicksten Magneten entspricht.*

Ich denke nach der Versuchsreihe IV wird Niemand mehr Zweifel hegen, dafs dieser Einfluſs der Endwindungen nicht zu vernachlässigen ist.

B) Was nun den zweiten Punkt der Bedenken Wiedemann's gegen das Wurzelverhältniſs der Kerndurchmesser zu ihrem freien Magnetismus betrifft, so fliefst dasselbe aus den von berühmten Mathematikern gegebenen Entwicklungen über die in speciellen Fällen stattfindende Vertheilung des Magnetismus. Die speciellen Fälle, welche Wiedemann aufführt [2]), sind folgende:

a) Die Vertheilung des Magnetismus in einer Halbkugel, *wenn auf alle ihre Theile eine gleich starke Kraft und in gleicher Richtung, wie z. B. der Elektromagnetismus wirkt,* berechnet von Poisson [3]).

b) Die Magnetisirung eines Ellipsoïds, *wenn die magnetisirenden Kräfte auf alle Punkte desselben gleichmäfsig und in gleicher Richtung, also von einem unendlich entfernten Punkte Z aus wirken,* berechnet von Poisson, Beer [4]) und Plücker [5]).

c) Bestimmung der magnetischen Momente eines Rotationsellipsoïds durch eine constante, in der Richtung seiner Rotationsaxe wirkende magnetisirende Kraft, z. B. durch den Erdmagnetismus oder durch *eine weite und lange Spirale, in deren Mitte das Ellipsoïd eingelegt wird,* berechnet von Neumann [6]).

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 244.
2) Galv. u. Elektrom. II, S. 256.
3) *Memoires de l'Academie. T. V, p.* 218 *et* 488. *Dec.* 1824.
4) Pogg. Ann. Bd. 94, S. 192.
5) *Phil. Trans.* 1858, *T. II.*
6) Crelle's Journ. Bd. XXXVII, S. 44.

Man wird finden, dafs alle diese Untersuchungen, die *eine* Bedingung mit einander gemein haben, *dafs auf alle Theile des eisernen Körpers eine gleiche magnetisirende Kraft wirkt.* Wenn nun Wiedemann in dem vorn angezogenen Auslafs sagt, dafs in den untersuchten Fällen hinsichts der Stäbe von verschiedenem Durchmesser die magnetisirende Kraft nicht dieselbe ist, weder in der ganzen Länge noch in den verschiedenen Punkten des Querschnitts, was allerdings sehr richtig ist; so sehe ich nicht ein, wie er aus den obigen Untersuchungen auf den hier in Frage stehenden Fall irgend welchen Schlufs ziehen will. Dafs das in der That unmöglich ist, geht aus einem von Neumann bei der unter c genannten Untersuchung gefundenen Satz klar und deutlich hervor. Neumann findet nämlich [1]):

»Für ein sehr gestrecktes Ellipsoïd, als welches man annähernd einen längeren magnetischen Stab von gleicher Länge und gleichem Volum betrachten kann, wird mit Aenderung der Länge bei gleichbleibendem Querschnitt das Moment der Länge proportional wachsen, und *bei gleicher Länge ebenso proportional dem Querschnitt, d. i. dem Quadrate des Radius zunehmen.*«

Nun liegt es doch klar auf der Hand, dafs Niemand nach allen den vorhandenen Versuchen behaupten kann, dafs der freie Magnetismus den Radien oder Durchmessern selbst, viel weniger den *Quadraten* derselben proportional ist. Es liegt deutlich auf der Hand, dafs man also von diesen Untersuchungen nicht im Entferntesten auf die hier in Frage stehenden Fälle schliefsen kann. Es steht aber ferner auch fest, dafs die Mathematik aus den gleich Anfangs angegebenen Gründen die hier experimentell untersuchten Fälle nicht analytisch zu entwickeln im Stande ist, woraus dann folgt, dafs man aus den bisher bekannten Sätzen der Mathematik über den Magnetismus zu schliefsen beruhigt ist, ob ein auf experimentellem Wege gefundenes Resultat in der That so seyn könne oder nicht.

Nachdem in dieser Weise gezeigt ist, dafs aus den bis

1) Wiedemann, Galv. u. Elektrom. II, S. 263.

jetzt vorhandenen mathematischen Entwicklungen weder auf eine complicirtere Formel noch auf irgend etwas Anderes in Bezug auf den Einfluſs des Kerndurchmessers auf seinen Magnetismus geschlossen werden kann, will ich ferner die Zuverlässigkeit der experimentellen Resultate dadurch zu vergröſsern suchen, daſs ich neue Versuche mittheile, welche in geeigneterer Weise als bisher angestellt, durchaus den schon früher behaupteten Satz bestätigen.

5. Wie bereits vorn bemerkt, habe ich behufs der Untersuchung verschiedener Stäbe, welche von der Spirale eng umschlossen werden, Spiralen von $\frac{1}{2}''$, $\frac{3}{4}''$, $1''$, $1\frac{1}{2}''$ und $2''$ innerer Weite anfertigen lassen, in diese Spiralen wurden Stäbe von den folgenden in der Tabelle unter d aufgeführten Durchmessern und einen Fuſs Länge eingeführt. Die Kerne lagen senkrecht gegen den magnetischen Meridian und in $19\frac{1}{2}$ Zoll Entfernung von einer an einem Coconfaden aufgehängten Magnetnadel von $1''$ Länge, welche auf einem $7\frac{1}{2}''$ langen Zeiger befestigt war, dessen Spitze sich über einem getheilten Kreise bewegte. Durch die Spiralen bewegte sich ein Strom, der die Nadel meiner Tangentenbussole auf 30^{0} ablenkte und der bei Einschaltung einer neuen Spirale stets möglichst genau regulirt ward. In dieser Weise erhielt ich als Ablenkung der Magnetnadel durch den jedesmal eingeführten Magneten die unter α verzeichneten Werthe, wogegen die Spiralen allein die Nadel um die unter s gegebenen Winkel ablenkte. Die Werthe unter $\mathrm{tg}\,\alpha - \mathrm{tg}\,s$, dividirt durch die Anzahl der einzelnen Spiralwindungen, giebt dann das Verhältniſs der Magnetismen, welche durch eine Spiralwindung in den Kernen von verschiedenem Durchmesser hervorgerufen wurden, dieselben sind in der Colonne $\frac{\Sigma m}{w} = m$ verzeichnet. Das Comma ist weggelassen.

VI.

d	α	s	W	tg α	tg s	tg α — tg s	$\frac{\Sigma m}{W} = m$	$\sqrt{d}$	$\frac{m}{\sqrt{d}}$
$\frac{3}{8}''$	21°,88	0°,6	319	0,4017	0,01047	0,39133	1258	1,73	727
$\frac{4}{8}''$	25°	0°,6	319	0,4663	0,01047	0,45583	1429	2	714
$\frac{5}{8}''$	28°,88	0°,8	336	0,5516	0,01396	0,53764	1600	2,236	715
$\frac{6}{8}''$	31°	0°,8	336	0,6008	0,01396	0,58684	1746	2,449	713
$\frac{8}{8}''$	34°,5	1°	332	0,6873	0,01745	0,66985	2018	2,828	714
$\frac{12}{8}''$	40°	2°	320	0,8391	0,03496	0,80418	2513	3,464	725
$\frac{14}{8}''$	44°	3°,5	340	0,9657	0,06116	0,90454	2660	3,741	711
$\frac{16}{8}''$	46°,5	3°,5	340	1,053	0,06116	0,99184	2914	4	728

In der letzten Colonne ist der Magnetismus der einzelnen Kerne durch die Wurzeln der Kerndurchmesser dividirt. Diese Quotienten sind so nahe zugleich, dafs nach denselben durchaus nicht daran gezweifelt werden kann,

»*dafs der freie Magnetismus von Kernen von verschiedenem Durchmesser und gleicher Länge, die ganz mit der galvanischen Spirale bedeckt sind, den Quadratwurzeln der Kerndurchmesser proportional ist.*«

II. Die Gränzen des Gesetzes.

Man nennt die Naturwissenschaften mit Recht die empirischen Wissenschaften und ihre doch nicht geringen Fortschritte in der neusten Zeit gründen sich ganz unzweifelhaft auf das Experiment. Ist dasselbe in umsichtiger Weise angestellt, so ist man der Erfahrung gemäfs berechtigt, daraus allgemein gültige Schlüsse zu ziehen. Will man die Berechtigung dieser Schlüsse prüfen oder fester begründen, so geschieht dieſs entweder durch umfangreichere experimentelle Untersuchungen, oder durch analytische für den gerade fraglichen Fall angestellte Einwirkungen; aber man kann nicht aus den für das ganze Feld aufgestellten all-

gemeinen Gesichtspunkten direkt Schlüsse für einen engeren Kreis ziehen, man ist nicht im Stande vorherzusagen, welche Form ein bestimmtes Gesetz annehmen werde, bevor nicht die Rechnung dafür angestellt ist.

Wiedemann sagt bei der Besprechung der Magnetisirung auf die Weise, wie diefs durch eine Spirale nach Art der Gaugin'schen Temperaturbussole geschehen würde[1]), man könnte, wenn zwei solcher Drahtkreise einander parallel gegenüber gestellt würden, die magnetisirende Kraft auf alle Theile des dazwischen gelegten Körpers in gleicher Intensität und Richtung wirken lassen, und fährt dann später fort[2]): »Wo man aber den Einflufs der Gestalt der Körper auf ihre Magnetisirung untersuchen wollte, *ohne obigen Bedingungen Genüge zu leisten*, konnten selbst die zahlreichsten und sorgfältigsten Beobachtungen durchaus nicht zu allgemeinen Gesetzen führen.« Hiernach müfste man doch folgern, dafs man nun allgemeine Gesetze über die Form der Magnete erhalten würde, wenn man in der oben bezeichneten Weise verführe. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Man würde dann das bereits vorn erwähnte, von Neumann berechnete, Resultat für ein Ellipsoïd und für einen Cylinder vielleicht noch ein anderes erhalten, und wüfste alsdann über die stets zur Anwendung kommende Form der Elektromagnete, bei denen die oben gestellte Bedingung *nicht* gilt, gerade ebenso wenig als zuvor.

Um über den Einflufs elektromagnetischer *Cylinder* Aufschlufs zu erhalten, die auf ihrer ganzen Länge mit der galvanischen Spirale umschlossen sind, mufs man die Wirkung solcher *Cylinder* entweder berechnen, *bei denen nämlich die magnetisirende Kraft nicht auf alle Theile gleich wirkt*, oder — *da man das nicht kann* — diese Wirkung experimentell prüfen. Der hierbei in Frage stehende Fall ist nicht im mindesten beschränkter als der von Neumann berechnete, aber — es ist ein anderer. Da nun Wiedemann an mehreren Stellen über die von mir in Bezug auf diesen Fall

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 443; Dub. Elektrom. S. 23.
2) Galv. u. Elektrom. Bd. II, S. 275

aufgestellten Sätze sagt, dafs sie nur innerhalb enger Gränzen Geltung hätten, so habe ich bei dem vorliegenden Gesetz über die Wirkung der Kerndurchmesser es mir angelegen seyn lassen, die Gränzen dieses Gesetzes festzustellen.

Wenn ich nun gezeigt habe, dafs der Magnetismus verschieden dicker Kerne, die ihrer ganzen Länge nach mit der Spirale bedeckt sind, bei allen Längen zwischen $\frac{1}{2}''$ bis $36''$ und einer Dicke von $\frac{3}{5}''$ bis $6''$ nach dem genannten Gesetz zunimmt, so wird Wiedemann wohl zugeben, dafs das Gesetz auch bei einem doppelt so langen und doppelt so dicken Kerne noch Geltung habe. Giebt man aber diefs zu, so kann man ein solches Gesetz nicht mehr eine Annäherung an irgend welches andere Gesetz nennen.

Wenngleich die angewandten Dimensionen nach dieser Richtung hin irgend einen Physiker vielleicht noch nicht genügen könnten, so hielt ich doch dafür, dafs dieselben genügende Beweiskraft für die Allgemeinheit des Gesetzes hätten. Anders verhielt es sich mit den möglichst auf ein Minimum beschränkten Dimensionen. Was den Durchmesser betrifft, so ist der Verkleinerung desselben durch die magnetische Sättigung eine Gränze gesetzt, hinsichts der Länge aber schien mir doch eine Prüfung mit möglichst kurzen Kernen wünschenswerth. Ich wandte daher solche von $2''$ Länge und $\frac{8}{16}''$, $\frac{11}{16}''$, $\frac{16}{16}''$ und $\frac{22}{16}''$ Durchmesser an, die mir gerade zur Hand waren. Ich erhielt folgende Reihe:

VII.

Kernlänge $2''$; Stromstärke $20°$.

d	α	s	$tg\,\alpha$	$tg\,s$	$tg\,\alpha - tg\,s$	$\sqrt{d}$	$\frac{tg\,\alpha - tg\,s}{\sqrt{d}}$
$\frac{8}{16}''$	6°,75	1°	0,1184	0,01745	0,10095	2,828	3569
$\frac{11}{16}''$	8°	1°,5	0,1406	0,02618	0,11437	3,316	3449
$\frac{16}{16}''$	10°,5	2°,5	0,1853	0,01366	0,14164	4	3541
$\frac{22}{16}''$	14°	4°,75	0,2493	0,08309	0,16621	4,691	3543

Die Ueberschriften der einzelnen Colonnen haben dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden in der Tabelle VI. Die Division der erhaltenen Werthe ($tg\alpha - tgs$) durch die Zahl der angewandten Spiralwindungen ist weggefallen, weil die Spiralen alle gleiche Windungszahl hatten.

Diese Tabelle zeigt in ihrer letzten Spalte, dafs auch sehr kurze Magnete das Gesetz in Bezug auf den Einfluſs der Kerndurchmesser nicht beeinträchtigen, dafs also auch nach dieser Seite hin von einer beschränkten Gränze keine Rede seyn kann.

Aufser der Variation der Kerndimensionen waren nun die der angewandten Spirale zu prüfen. Es war die Frage, ob das Gesetz hinsichts der Wirkung der Kerndurchmesser auch dasselbe bliebe, wenn die magnetisirende Spirale *kürzer* oder *länger* als der angewandte Magnetkern wäre. Ich habe auch diese beiden Fälle geprüft.

1. Die Spirale bedeckt den Kern nur theilweise.

Ich habe früher gezeigt, dafs der Magnetismus in einem Anker dem Magnetismus im Kerne proportional wächst, wenn der Anker mit dem Kerne gleichen Durchmesser behält. Läfst man nun die Spirale den Kern nicht ganz bedecken, so kann das aus derselben hervorstehende Stück als Anker angesehen werden und mufs also die Summe des in beiden Theilen entwickelten Magnetismus proportional dem unter der Spirale befindlichen Theile wachsen. Ist dieser Schlufs richtig, so ist diefs ein Beweis, dafs der oben genannte Satz auch nicht nur innerhalb der Gränzen gilt, innerhalb welcher die Versuche angestellt sind.

Um diefs zu prüfen führte ich die 12″ langen Kerne in Spiralen ein, welche den Kern eng umschlossen, deren Länge aber nur $5\frac{1}{2}$″ betrug, und schob diese Spiralen jedesmal so auf den Kern, dafs sie von dem der Nadel zugewandten Ende $2\frac{3}{4}$″ entfernt waren, das entgegengesetzte Ende also dann noch $3\frac{3}{4}$″ aus ihnen hervor stand. Ich hatte zu dieser Länge und der gewählten Lage der Spirale keinen besonderen Grund, sondern ich machte sie absichtlich ganz be-

liebig, weil alsdann bei der Uebereinstimmung dieses Falles mit dem Gesetz auch alle anderen Fälle als jenem gleich erwartet werden müssen. So erhielt ich folgende Nadelablenkungen, bei einer Stromstärke, welche an der Tangentenbussole 20° zeigte.

VIII.

d	α	W	δ	$\operatorname{tg}\alpha$	$\operatorname{tg}\delta$	$\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\delta$	$\frac{\Sigma m}{W} = m$	$\sqrt{d}$	$\frac{m}{\sqrt{d}}$
$\frac{1}{3}''$	15°,25	154	0°,25	0,2540	0,00436	0,24964	1621	2	8105
$\frac{1}{4}''$	19°,5	174	0°,4	0,3541	0,00698	0,34712	1995	2,449	8146
$\frac{1}{5}''$	21°,5	168	0°,75	0,3939	0,01309	0,38081	2267	2,828	8016
$\frac{1}{6}''$	25°,5	164	1°	0,4770	0,01745	0,45955	2801	3,464	8054
$\frac{1}{8}''$	30°	170	1°,5	0,5773	0,02618	0,55112	3242	4	8105

Die Ueberschriften der einzelnen Spalten haben dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden in der Tabelle VI.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs auch in *diesem* Falle *der freie Magnetismus den Quadratwurzeln der Kerndurchmesser proportional ist.*

2. Der Kern füllt nicht die ganze Länge der Spirale.

Dadurch, dafs der Kern sich in der Mitte einer Spirale befindet, welche zu beiden Seiten weit über ihn hinausragt, wird die Vertheilung in den neben einander befindlichen Querschnitten des Kernes eine andere, als wenn der Kern bis zu beiden Enden der Spirale reicht. Die magnetische Scheidungskraft wirkt auf jeden Querschnitt gleich, wenn die Länge des Kernes gegen die Länge der Spirale verschwindend klein ist. Hieraus folgt aber noch nicht, dafs deshalb der dadurch in höherem Maafse erregte Magnetismus und der freie Magnetismus *nicht* in demselben Verhältnifs zunehmen wie bei der bisher betrachteten Bewicklung.

Um nun zu beobachten, welches Resultat hinsichts der Wirkung verschiedener Kerndurchmesser sich in dem Falle

zeigen würde, wenn die Spirale bedeutend länger ist als der durch sie magnetisirte Kern, stellte ich zwei Versuchsreihen her, die eine, bei der die Spirale dieselbe blieb und eine zweite, bei der die Spirale jeden angewandten Kern eng umschlofs. In dem ersten Falle wurden 6″ lange Kerne und eine Spirale von 18″ Länge, 2″ innerer Weite und 554 Windungen angewandt. Die Kerne lagen in der Mitte der Spirale, deren nächstes Ende $9\frac{1}{2}$ Zoll von der in der Verlängerung ihrer Axe befindlichen Bussolennadel entfernt war. Zu beiden Seiten standen die Windungen um eine der Länge des Kernes gleiche Länge, nämlich 6″, über den Kern hinaus, derselbe nahm also $\frac{1}{3}$ der ganzen Spiralenlänge ein und sein nächstes Ende war mithin $15\frac{1}{2}$″ von der Mitte der Bussolennadel entfernt. Unter diesen Umständen erhielt ich mit Kernen von $\frac{1}{2}$″, $\frac{3}{4}$″, 1″, $1\frac{1}{2}$″ und 2″ Durchmesser bei einer Stromstärke von 15° Ablenkung an meiner Tangentenbussole, folgende Werthe:

IX.

Spirale 18″ lang, 2″ weit; Kerne 6″ lang; Strom 15°.

d	α	s	tg α	tg s	tg α — tg s	$\frac{m}{d}$
$\frac{1}{2}$″	19°,5	11°	0,3541	0,1944	0,1574	787
$\frac{3}{4}$″	22°,5		0,4142		0,2198	733
$\frac{1}{1}$″	24°		0,4452		0,2508	627
$\frac{1}{2}$″	29°,5		0,5658		0,3714	619
$\frac{2}{1}$″	33°,2		0,6544		0,4600	575

Aus der mit tg α — tg s überschriebenen Colonne, welche den Magnetismus der einzelnen Kerne angiebt, ersieht man sogleich, dafs hier *nicht* das Verhältnifs der Wurzeln der Durchmesser gilt, der Magnetismus liegt dem Verhältnifs der Durchmesser selbst näher. Ich habe daher hier in der letzten Colonne mit den Durchmessern selbst dividirt. Die erhaltenen *Quotienten* nehmen ab. Der Magne-

tismus ist also nicht den Durchmessern gerade proportional, sondern wächst doch noch in geringerem Verhältnifs.

Wir haben vorn gesehen, dafs ähnliche Erscheinungen hervorgerufen wurden, wenn die Spirale die Länge der Kerne hatte. Es fragte sich, ob hier, unter doch von jenen ganz verschiedenen Umständen, derselbe Grund vorhanden sey. Darüber mufste ein Versuch entscheiden, bei welchem die angewandten Spiralen die Kerne jedesmal eng umschlossen. Dieser Versuch ergab folgendes Resultat:

X.

Spiralen 18″ lang, Kerne 6″ lang, Strom 15°.

d	α	s	W	tg α	tg s	tg α — tg s	$\frac{\Sigma m}{W} = m$	$\frac{m}{d}$
$\frac{3}{4}$″	13°,7	4°,5	562	0,2438	0,0787	0,1651	2937	1468
$\frac{3}{4}$″	16°,3	4°,5	562	0,2924	0,0787	0,2137	3802	1237
$\frac{4}{4}$″	18°	5°,	557	0,3249	0,0875	0,2374	4262	1065
$\frac{6}{4}$″	28°,8	12°,5	547	0,5498	0,2217	0,3281	6000	1000
$\frac{8}{4}$″	33°,25	11°	554	0,6556	0,1944	0,4612	8325	1040

Ein Vergleich dieser beiden Reihen IX und X zeigt, dafs hier die Weite der Spiralen keinen namhaften Einfluſs übt. Das Verhältnifs des freien Magnetismus ist in beiden Fällen dasselbe. Die beiden Versuchsreihen lehren ferner, dafs hier die Gränze des vorn aufgestellten Gesetzes ist, und dasselbe mufs demnach in folgender Form ausgesprochen werden:

»*Der freie Magnetismus gleich langer Magnetkerne ist der Quadratwurzel des Durchmessers derselben genau proportional, wenn die Spiralwindungen den Kern auf seiner ganzen Länge oder nur theilweise bedecken und ihn eng umschliefsen.*«

»*Der freie Magnetismus gleich langer Magnetkerne wächst in gröfserem Verhältnifs als die Wurzeln ihrer Durchmesser,*

wenn die sie magnetisirenden Spiralen unter sonst gleichen Umständen länger sind als die Kerne.«

III. Einfluſs der Länge auf den Magnetismus der Elektromagnete.

1. Meine Untersuchungen über die Länge der Elektromagnete führten mich zu mehreren Sätzen in Bezug auf den Einfluſs dieser Länge, von denen die wichtigsten die sind:

1) *Der freie und der erregte Magnetismus sind den Quadratwurzeln der Stablängen proportional, wenn diese auf ihrer ganzen Länge mit derselben Windungszahl bedeckt und von demselben Strome umflossen sind.*

2) *Der in jedem Querschnitte eines auf seiner ganzen Länge mit der galvanischen Spirale bedeckten Magnetkernes erregte Magnetismus ist der Quadratwurzel aus der Entfernung dieses Querschnitts vom nächsten Ende des Magneten proportional* [1]).

3) *Der freie Magnetismus sowohl eines Stahl- als Elektromagneten in jedem Querschnitt auf der Länge desselben ist der Differenz zwischen der Quadratwurzel aus der halben Länge und der Quadratwurzel aus dem Stück vom Querschnitt bis zum nächsten Ende proportional.* [2])

Auf diese Resultate wurde ich durch die einfache Reflection geführt, daſs die *Anziehung* (nicht die Tragkraft!) stets dem Quadrat des erregten Magnetismus proportional ist. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate der Anziehung [3]) bedingten nothwendig die eben genannten Sätze 1 und 2 und ich stellte nun in Bezug darauf theils systematische Untersuchungen an, theils verglich ich die Untersuchungen von Lenz und Jacobi mit diesen Sätzen und fand sie in einem Maafse bestätigt, wie es überhaupt unter den obwaltenden Umständen nur zu erwarten war.

Wiedemann, der von dem allerdings richtigen Grund-

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 265.
2) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 93.
3) Pogg. Ann. Bd. 102, S. 210 u. f.

satze ausgeht, dafs die Zuverlässigkeit eines Gesetzes durch einen theoretischen Nachweis erst ganz unzweifelhaft wird, zieht nun diese von mir aufgestellten Sätze in Zweifel und nennt sie durch »Probiren« gefunden [1]), weil sie mit einer von Green auf theoretischen Wege gefundenen aber für ganz andere Fälle aufgestellten Formel nicht im Einklange stehen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dafs ein auf empirischem Wege gefundenes Gesetz noch gröfsere Zuverlässigkeit erhält, wenn es durch eine theoretische Entwicklung bestätigt wird, und dafs andererseits eine Differenz der Resultate eine wiederholte Prüfung beider verlangt, sowohl der Rechnung wie des Experiments, oder wie Wiedemann sagen würde, des durch Probiren gefundenen Ausdrucks. Beides habe ich bereits früher gethan [2]) und bin damals zu dem Resultat gekommen, dafs die Kettenlinie nicht als Form für die Vertheilung des in einem Stabe erregten, noch weniger aber seines freien Magnetismus gelten kann. Wiedemann geht auf diese Bemerkungen nicht ein, sondern führt alle bei meinen Untersuchungen erklärten Abweichungen von dem von mir ausgesprochenen Gesetz als gegen dasselbe sprechend an.

Ich kann dieſs nur als eine zu grofse Vorliebe für theoretische Ausdrücke erklären, welche denn auch diesen Physiker veranlafst hat ganz nahe liegende Beobachtungen unberücksichtigt zu lassen. Davon hier nur das eine Beispiel.

Wiedemann berechnet aus dem Momente in der Mitte des Stabes und den Gesammtmomenten desselben [3]) den Abstand der Pole der Stäbe von einander, und findet folgende Reihe:

Länge d. Stäbe	12″	18″	24″	30″	36″	42″.	48″
Abst. d. Pole	8,9	13,6	17,6	21,7	25,9	29,9	33,1.

Hiernach wäre also der Polabstand von den Enden der Stäbe:

1) Galv. u. Elektr. II, S. 341.
2) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 83 u. f.
3) Galv. v. Elektrom. II, S. 342.

XI.

Stablänge.	Polabstand berechnet.	Polabstand beobachtet
4′	7″,45	2″
2′	3″,2	1″
1′	1″,65	$\frac{1}{2}$″
$\frac{1}{2}$′	—	$\frac{1}{4}$″

Wenn man sich öfter mit Aufsuchung des Poles beschäftigt hat, so weifs man, dafs bei einem 4 Fufs langen Stabe der Pol nicht 7,5 Zoll vom Ende liegt. Um jedoch einige Data anzuführen, habe ich in der Tabelle XI neben den von Wiedemann berechneten Polabständen diese Abstände verzeichnet, wie ich sie mit der Magnetnadel gefunden habe. Das Experiment wurde einfach so angestellt, dafs der 1″ dicke Elektromagnet möglichst genau senkrecht auf den magnetischen Meridian und unter denselben ein sogenanntes Linienblatt gelegt ward, dessen Linien die Axe des Magneten senkrecht schnitten und also die Richtung des magnetischen Meridians angaben. Darauf wurde eine Magnetnadel neben dem Magneten hergeführt und beobachtet, wenn dieselbe in der Richtung des Meridians stand, d. h. wenn sie in der Richtung der Linien lag. Ein dicht neben dem Magneten gelegter Zollstock gab dann die Zolle des Polabstandes vom Ende.

Ich mufs hierbei bemerken, dafs für diese hier verzeichneten Werthe keine absolute Genauigkeit in Anspruch genommen werden kann, aber ich kann wohl verbürgen, dafs der Beobachtungsfehler an dem 4 Fufs langen Magneten nicht einen Achtelzoll beträgt. Je kürzer der Magnet ist, desto sicherer läfst sich auf diese Weise die Lage des Pols bestimmen. Hier differirt nun das Resultat der Rechnung mit dem des Experiments sehr bedeutend, und doch wird wohl Niemand behaupten, die von Wiedemann *berechneten* Werthe seyen richtig, die Beobachtung aber in so grofsem Maafse fehlerhaft. Ich habe, wie bereits vorn bemerkt, diesen Fall nur angeführt, um zu zeigen, dafs man auch bei Anwendung der einfachsten Grundgesetze der

magnetischen Anziehung und Abstofsung zu unrichtigen Resultaten gelangen kann, und zwar habe ich gerade diesen Fall gewählt, weil sich hier ein Jeder leicht selbst von der Unrichtigkeit des berechneten Resultats durch ein einfaches Experiment überzeugen kann.

1. Die Formel Green's.

2. Ich gehe nun zu der von Wiedemann empfohlenen Formel Green's, von der ich ebenfalls zeigen werde, dafs sie für die hier fraglichen Punkte nicht zur Anwendung kommen darf, weil sie für Versuche pafst, die weder den freien noch den erregten Magnetismus der einzelnen Querschnitte in der Längsrichtung eines Magneten genau darstellen.

Ich hatte früher beobachtet, dafs zwei Theile eines Elektromagneten, wenn dieser an irgend welcher Stelle durchschnitten wird, sich gegenseitig mit einer Kraft anzogen, welche der Entfernung des Durchschnitts vom nächsten Ende des Magneten proportional ist [1]). Da nun der in einem Stabe erregte Magnetismus dem freien Magnetismus proportional seyn mufs, und der letztere sich stets wie die Quadratwurzel der Anziehung verhält, so lag es nahe, zu schliefsen, dafs der in jedem Querschnitt vorhandene *erregte* Magnetismus ebenfalls der Quadratwurzel der in derselben beobachteten Anziehung proportional seyn werde, wenn der Stab in diesem Querschnitt wirklich durchschnitten und die Anziehung beider Theile auf einander geprüft würde. Da nun die Anziehung in den einzelnen Querschnitten vom Ende bis zur Mitte in einer geraden Linie wächst, so folgt daraus für den in jedem Querschnitte des Stabes vorhandenen erregten Magnetismus, dafs derselbe durch eine Parabel dargestellt werden müsse, deren Scheitel in der Axe des Magneten liegt.

Die Schwierigkeit diese Behauptung experimentell zu prüfen liegt darin, dafs kein Mittel vorhanden ist, den in jedem einzelnen Querschnitte vorhandenen erregten Mag-

1) Pogg. Ann. Bd. 102, S. 206.

netismus für sich zu prüfen. Es ist bereits vorn bei Feststellung des Begriffs des *erregten Magnetismus* auch die Methode seiner Prüfung angegeben, welche darin besteht, dafs eine kurze Inductionsspirale an die einzelnen Stellen auf der ganzen Länge des Elektromagneten gebracht und der durch Aufheben des Magnetismus in derselben hervorgerufene Inductionsstrom beobachtet wird. Lenz und Jacobi, von denen diese Untersuchung angestellt ist, nehmen nun an, dafs der in dem Stabe an dem Theile unter der Inductionsspirale vorhandene erregte Magnetismus dem beobachteten Inductionsstrom proportional ist. In Folge dieser Annahme messen nun Lenz und Jacobi den in einzelnen Querschnitten erregten Magnetismus in der Weise, dafs sie den durch eine 1″ lange Inductionsspirale beobachteten Inductionsstrom als Maafs für die Intensität des in dem mittleren Querschnitt dieser Spirale befindlichen erregten Magnetismus des Kernes ansehen [1]). Befindet sich also z. B. bei einer Messung die Inductionsspirale so weit von der Mitte des Magnetkernes, dafs der durch ihre Mitte gelegte Querschnitt senkrecht auf ihre Axe 10″ von derselben entfernt ist, so nehmen sie an, der erhaltene Inductionsstrom repräsentire den erregten Magnetismus in dem 10″ von der Mitte des Magneten entfernten Querschnitt.

Ich habe nun darauf aufmerksam gemacht [2]), dafs diese Messung nur in dem einen Falle richtig sey, wenn die Inductionsspirale sich über der Mitte der Kerne befinde.

Für alle übrigen Lagen der Spirale müsse die Lage *des* Querschnitts, der das Mittel aus der Gesammtwirkung von beiden Seiten her darstelle, von dem mittleren Querschnitt der Spirale abweichen, und zwar müsse dieser als Resultante aller Wirkungen anzusehende Querschnitt der Mitte des Magnetkernes näher liegen als der mittlere Querschnitt der Spirale, weil der von beiden Seiten her mit verschiedener Intensität wirkende Einfluſs in Summa *gröfser* wäre,

1) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 278 u. f.
2) Pogg. Ann. Bd. *104, S. 252.*

als wenn die Wirkungen von beiden Seiten her gleich wären.

Gegen diese Ansicht spricht sich nun Wiedemann in folgender Weise aus: [1])

»Bei der Untersuchung von Lenz und Jacobi wurde die Annahme gemacht, dafs die Differenz der beobachteten Intensitäten den beim Oeffnen des magnetisirenden Stroms verschwindenden Magnetismus des Eisenkerns, also richtiger dem temporären Moment seiner Theile an der gerade unter der Mitte der Inductionsspirale liegenden Stelle proportional ist.«

»Diese Annahme,« fährt Wiedemann fort, »ist indefs nicht ganz richtig, sondern auch das Verschwinden des Magnetismus der zu beiden Seiten dieser Stelle liegenden Theile des Eisenstabes inducirt in der Inductionsspirale einen Strom. Wäre das magnetische Moment aller Theile des Stabes gleich, oder fiele dasselbe von der Mitte zu den Enden gleichmäfsig nach dem Gesetz einer geraden Linie ab, so würde doch an jeder Stelle die Intensität des Inductionsstromes dem Moment des Stabes in der Mitte der Inductionsspirale entsprechen, da dann das Moment an zwei um gleichviel nach beiden Seiten von dieser Mitte abliegenden Punkten um gleichviel zu grofs und zu klein wäre, die beim Verschwinden desselben erzeugte Induction also dieselbe wäre, als wenn die Momente an beiden Punkten gleich und ebenso grofs wie ihr mittlerer Werth, d. i. wie das Moment in der Mitte der Spirale wären. Da aber, wie wir aus den Beobachtungen ersehen, die Momente gegen die Pole des Stabes hin immer schneller abfallen, so sind die Intensitäten der Inductionsströme kleiner (nicht gröfser), als es die Proportionalität mit dem Moment des in der Mitte der Inductionsspirale liegenden Theiles des Stabes fordert.«

Hier ist eine Differenz in der Meinung über die in den von Lenz und Jacobi angestellten Untersuchungen nothwendig vorkommenden Fehler. Wiedeman hat in Bezug

1) Galv. u. Elektrom. S. 335.

auf seine Darstellung durchaus Recht, insofern er nur von der Wirkung *des* Theiles des Magneten spricht, welcher unmittelbar unter der Inductionsspirale liegt, und in dieser Hinsicht ist die von mir früher gegebene Darstellung der Sache ungenügend. Allein das ändert nichts an der von mir aufgestellten Behauptung, *dafs der in der Spirale erregte Strom gröfser ist als der, welcher dem mittleren Querschnitt der Spirale entspricht*, wie ich nun zeigen will.

Wiedemann geht von der Ansicht aus, »dafs die Intensität der durch die Magnetisirung des magnetischen Körpers allein in jedem Theil der Inductionsspirale erregten elektromotorischen Kraft der Quantität $\pm\mu$ der magnetischen Fluida entspricht, welche in dem *unter derselben* befindlichen magnetischen Elemente des magnetisirten Körpers von einander geschieden worden sind, multiplicirt mit der Entfernung, welche jene Fluida dabei in dem Elemente erhalten [1]).«

Hieraus folgt die Annahme von Lenz und Jacobi, dafs der gemessene Inductionsstrom *der Quantität* des magnetischen Fluidums gleich sey, welche in dem *unmittelbar unter der Inductionsspirale* liegenden Theile des Elektromagneten gelegt ist [2]). Dafs diese Quantität, noch mit der Entfernung, welche dabei die Fluida in jedem Elemente erhalten, multiplicirt werden mufs, ist, wie van Rees hervorhebt, für das Gesetz der Vertheilung selbst ohne Einflufs [3]).

Bleiben wir zunächst bei der von Lenz und Jacobi gemachten und von Wiedemann acceptirten Annahme, so müssen, wie Wiedemann zeigt, die Werthe der Versuchsreihen deshalb von denen der Formel etwas abweichen, weil wegen der nicht in Gestalt einer geraden Linie abfallenden Curve, die gemessenen Werthe *kleiner* sind

1) Galv. u. Elektrom. II, S. 278.
2) Pogg. Ann. Bd. 61, S. 274.
3) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 16.

als die Proportionalität mit dem Moment des in der Mitte der Inductionsspirale liegenden Theiles des Stabes erfordert. Nun zeigt aber die von Wiedemann angestellte Berechnung[1]) der Werthe aus der Formel der Kettenlinie von Green[2]) und von van Rees[3]):

$$m = a - b\,(\mu^{x} + \mu^{-x})$$

durchaus keine regelmäfsigen Abweichungen, sondern die beobachteten und berechneten Werthe stimmen mit einander auf eine so gute Weise überein, dafs man gar nicht mehr verlangen kann. Diefs kann Wiedemann, da er gar nicht weiter auf die nothwendigen Fehler zurückkommt, nur so erklären, dafs diese Fehler zu unbedeutend sind, als dafs sie gegen die doch immer noch vorhandenen Versuchsfehler hervortreten könnten. Und hierzu ist er auch durchaus berechtigt, denn die hier in Rede kommenden Abweichungen können in der That nur sehr klein seyn.

3. Wäre nun hiermit die Sache zu Ende, so würde Alles sehr schön übereinstimmen und die Formel der Kettenlinie müfste unbedingt als der den Versuchen entsprechende allgemeine Ausdruck angesehen werden, besonders da sie »aus den einfachsten Grundgesetzen der magnetischen Anziehung und Abstofsung abgeleitet ist[4]).« Nun ist aber die Sache hiermit keines Weges beendet, sondern es ist in dieser ganzen Betrachtung ein wichtiger, durchaus nicht zu vernachlässigender Punkt aufser Acht gelassen.

Dieser Punkt besteht darin, dafs *der in einer kurzen auf dem Kerne befindlichen Inductionsspirale hervorgerufene Strom nicht der Quantität des magnetischen Fluidums proportional ist, die durch den unmittelbar unter ihr liegenden Theil des Elektromagneten hervorgerufen wird, sondern dafs hierzu die Wirkung der Theile des Magneten kommt, welche zu beiden Seiten der Inductionsspirale liegen.*

1) Wiedemann, Galv. u. Elektrom. II, S. 336.
2) Crell's Journ. Bd. XLVII, S. 215.
3) Pogg. Ann. Bd. 70, S. 13.
4) Wiedemann, Galv. u. Elektrom. II, S. 344.

Um nun zu zeigen, wie bedeutend diese Seitenwirkung des Magneten auf die Spirale ist, habe ich folgende Versuche angestellt.

Die auf dem Schlitten des du Bois'schen Inductionsapparates befestigte Spirale von $2\frac{1}{4}$" und $1\frac{5}{8}$" innerer Weite wurde abgenommen, und die auf dem Schlitten befestigten beiden Klemmen, welche die Enden der aus vielen Windungen bestehenden Inductionsspirale sind, wurden mit den Klemmen des Multiplicators verbunden. Darauf wurden in diese Spirale folgende drei Kerne eingeführt:

1) Ein 1" dicker 1 Fufs langer cylindrischer Stahlmagnet.
2) Ein 1" dicker 2 Fufs langer cylindrischer Elektromagnet, dessen Spirale den Kern an dem einzuführenden Ende 2" weit frei liefs, sonst aber auf den noch übrigen 22" ganz bedeckte.
3) Ein $1\frac{1}{2}$" dicker 1 Fufs langer Elektromagnet, ganz wie der vorige mit der galvanischen Spirale bedeckt.

Wegen der später zu besprechenden Versuche von van Rees wandte ich vor allen den Stahlmagneten an. Die Magnete wurden so verwendet, dafs sie einerseits ganz in die Inductionsspirale eingeführt wurden und anderseits solche Lage zur Inductionsspirale einnahmen, dafs die Endfläche des Magneten mit der Ebene der ersten Spiralwindung zusammenfiel. War in beiden Fällen, nachdem der Kern seine Lage erhalten hatte, die Nadel des Multiplicators zur Ruhe gekommen, so wurden die Magnete von oder aus der Spirale entfernt und die dadurch hervorgerufenen Ablenkungen der Multiplicatornadel genau beobachtet. Jeder Versuch wurde 5mal wiederholt und das Mittel aus diesen verzeichnet. Darauf wurden die Versuche in der Weise wiederholt, dafs die beiden Elektromagnete in ihrer jedesmaligen Lage verblieben und der sie magnetisirende Strom unterbrochen wurde. In dieser Weise erhielt ich folgende Nadelablenkungen α, deren Sinus der halben Ablenkungswinkel dem verschwindenden Magnetismus proportional sind.

XII.

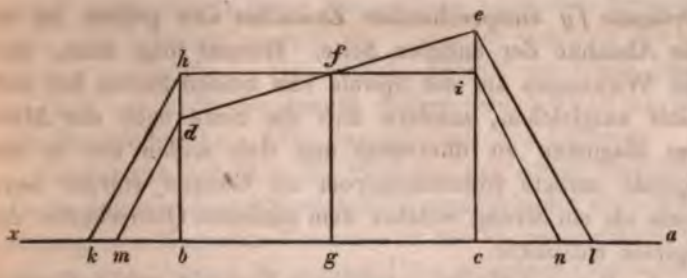
Magnete

a) bei der Entfernung von der Spirale:	α	$\sin\frac{\alpha}{2}$
No. 1 *in* der Spirale	34°	0,2924
» 1 *vor* » »	4°,5	0,0392
» 2 *in* » »	77°	0,6225
» 2 *vor* » »	10°	0,0872
» 3 *in* » »	65°	0,5373
» 3 *vor* » »	7°	0,0611
b) bei der Stromunterbrechung:		
No. 2 *in* der Spirale	69°	0,5664
» 2 *vor* » »	6°,5	0,0567
» 3 *in* » »	55°	0,4618
» 3 *vor* » »	5°	0,0436

Diese Versuche zeigen, dafs der Inductionsstrom, welcher in einer vor der Endfläche des Magneten befindlichen Spirale beim Entfernen des Magneten oder Vernichten des Magnetismus entsteht, doch durchaus nicht unbedeutend ist. Derselbe ist in dem hier zur Sprache kommenden Falle, nämlich in den unter *b*) verzeichneten Werthen, ziemlich genau $\frac{1}{10}$ von dem, den der Kern bewirkt, wenn er ganz in der Spirale steckt, während jene doch gerade die am geringsten wirkende Stellung ist.

Nachdem dieſs Factum festgestellt ist, wird es einleuchten, dafs wir bei der Betrachtung der Wirkung eines Magnetkernes auf die Inductionsspirale die Wirkung desselben von den Stellen her, über welche die Spirale nicht reicht, nicht unberücksichtigt bleiben darf.

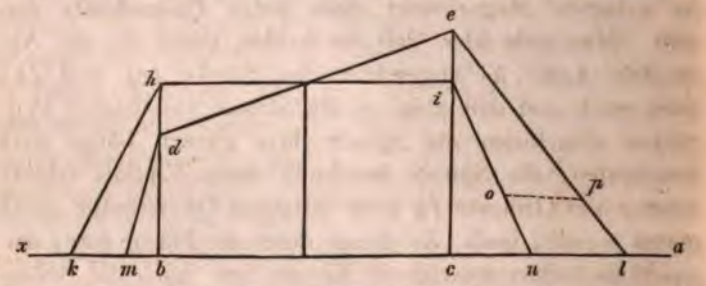
Nehmen wir nun zu der vorn von Wiedemann durchaus klar gegebenen Auseinandersetzung über die Wirkung des Magneten unmittelbar unter der Inductionsspirale die Seitenwirkung desselben hinzu, lassen mit Wiedemann die Krümmung der Curve aufser Acht, und betrachten den kurzen Theil der Spirale wie eine gerade Linie, so würde sich möglichst veranschaulicht Folgendes ergeben.



In der beistehenden Figur bedeutet *xa* die Abcissenaxe und *bc* den Theil derselben, welcher die Länge der Inductionsspirale darstellt. Sind *bd* und *ce* die Ordinaten, welche die zu beiden Enden der Spirale erregten Inductionsströme repräsentiren, so ist die Fläche *bdec* die Gröfse des ganzen in der Spirale erregten Inductionsstromes, welcher von dem unter ihr liegenden Theile des Magneten hervorgerufen wird und *de* ist die Curve, welche die Zunahme des erregten Magnetismus eines jeden Querschnitts darstellt. Man sieht hier, dafs die beiden, durch die der Axe parallele Linie *hi* abgeschnittenen Stücke *fei* und *fhd* gleich sind, und dafs also, da die Ströme von beiden Wirkungen gemeinsam die Spirale ihrer ganzen Länge nach durchlaufen, die Spirale hierdurch einen Einflufs erfährt, welcher der Ordinate *fg* ihres mittleren Querschnitts gleich gesetzt werden mufs. Zu dieser durch die Fläche *bdce* dargestellten Inductionswirkung kommt nun noch die Seitenwirkung, die wir durch die Linien *dm* und *cl* darstellen wollen, welche unter gleichen Winkeln von *d* und *e* aus abfallen. Unter dieser Bedingung stellen die Dreiecke *dmb* und *ecl* die Zuwachse dar, um welche der Inductionsstrom vergröfsert wird, so dafs nun die Fläche, welche den ganzen inducirten Strom darstellt, *mled* ist. Von diesen beiden Stükken ist *dmb* um das Stück *hdmk* kleiner als das Dreieck *hbk* und das Stück *ecl* um das Stück *einl* gröfser als dasselbe Dreieck *hbk* oder *icn*. Diese beiden Stücke *einl* und *hdmk* beweisen nun aber, dafs der Zuwachs auf der Seite, wo die Curve wächst, im Vergleich mit einem der

Ordinate fg entsprechenden Zuwachse icn gröfser ist als die Abnahne der anderen Seite. Hieraus folgt dann, dafs die Wirkungen auf die Spirale von beiden Seiten her sich *nicht* ausgleichen, sondern dafs die Seite nach der Mitte des Magneten zu überwiegt und dafs mithin der in der Spirale erregte Inductionsstrom im Ganzen *stärker* seyn nufs als ein Strom, welcher dem mittleren Querschnitte der Spirale entspricht.

In Bezug auf die gezeichnete Figur ist nun aufserdem noch zu bemerken, dafs der Fehler zu klein genommen ist, wenn man den Abfall der Curve el gleich der auf der andern Seite nimmt. Derselbe mufs bei el weniger steil seyn als der bei dm weil von ec aus der Magnetismus immer gröfser wird, während er nach der Seite von db ab immer mehr abnimmt. Hierdurch werden die Unterschiede noch gröfser und eine bildliche Darstellung würde etwa folgende Gestalt erhalten müssen, wenn sie die Gröfse dieser



Unterschiede annäherungsweise wirklich darstellen sollte. Es wäre hiernach, wenn $eiop = hdmk$ gesetzt wird, das Stück $nopl$ die Gröfse des Unterschiedes der Wirkungen von beiden Seiten her. Mögen nun die hier in geraden Linien dargestellten Curven hk, dm, in und el in der Wirklichkeit auch gekrümmt seyn, die Sache bleibt in dieser Beziehung dieselbe. Die Formel Green's pafst für Versuche, welche nicht genau den in jedem Querschnitt vorhandenen *erregten* Magnetismus darstellen.

4. Dafs nun aber die von Green eigentlich für den *freien* Magnetismus entwickelte Formel nicht den Versuchen entspricht, welche möglichst genau den in jedem Quer-

schnitt vorhandenen freien Magnetismus anzugeben bestimmt sind, das erweisen sowohl die Versuche von van Rees, welcher eigentlich die Green'sche Formel ans Licht gezogen hat, als auch die bereits früher von Coulomb angestellten Versuche. Wir beginnen mit den letzteren.

Coulomb hat über die Wirkung des freien Magnetismus in den einzelnen Querschnitten senkrecht auf die Längsrichtung des Magneten Versuche in der Weise angestellt [1]), dafs er eine $\frac{1}{2}$" lange Magnetnadel den einzelnen Querschnitten eines senkrecht gestellten magnetischen Drahtes gegenüberstellt, und aus den Schwingungen dieser Nadel die Intensität des auf sie wirkenden freien Magnetismus bestimmt. Wiedemann sagt nun in Bezug auf diese Versuche [2]): »Kann man annehmen, dafs nur die dicht vor und unmittelbar über und unter der Nadel befindlichen Stellen des magnetischen Stahlstabes auf sie einwirken,« usw.

Nun bin ich der Meinung, dafs man diese Annahme nicht machen darf. Hängt man nämlich eine Nadel neben dem Stabe auf, so hängt diese nicht horizontal, sondern sie richtet sich ganz entschieden nach dem Pole hin, so dafs sie in der Mitte des Stabes fast senkrecht steht. Es wirken also nicht allein die in der Nähe befindlichen Stellen, sondern es wirkt der ganze Stab und zwar annäherungsweise so, als ob der Magnetismus in den Polen concentrirt wäre.

Wenn nun die bei diesen Beobachtungen erhaltenen Werthe durch die Green'sche Formel wiedergegeben werden, mufs man dann nicht zugeben, dafs die Formel für einen ganz anderen Fall Bedeutung hat als für den in jedem Querschnitt vorhandenen freien Magnetismus?

5. Schliefslich kommen wir zu den Versuchen von van Rees [3]). Dieser Physiker experimentirt nach einer ganz anderen Methode. Er führt Stahlmagnete in eine Spirale bis auf gewisse Abstände vom Ende ein, und beobachtet dann die Intensität des Inductionsstromes, welcher beim

1) *Hist. de l'Acad. de Paris* 1789 *p.* 468; *Gehler, VII. p.* 789.
2) Galv. u. Elektrom. Bd. II, S. 350.
3) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 313.

Herausziehen des Magneten aus der Spirale entsteht. Es zeigt sich dabei der stärkste Strom, wenn die Spirale sich auf der Mitte des Magneten befunden hatte, so dafs also der halbe Magnet durch sie hindurch geführt wurde.

Betrachten wir nun einmal den hierbei auftretenden Einfluſs auf die Inductionsspirale genauer. Derselbe besteht aus zwei Theilen, deren einer hervorgerufen wird durch Zunahme des freien Magnetismus von der Mitte bis zum Ende hin, während der andere Theil bewirkt wird durch das Entfernen des bereits aufserhalb der Spirale befindlichen Magneten von dieser Spirale. Dafs dieser letztere Theil nicht zu vernachlässigen ist sagt van Rees selbst, denn er bemerkt: »Beim Abschieben wurde die Spirale weit genug vom Magneten entfernt, um sicher zu seyn, dafs ein weiteres Entfernen die Induction nicht vermehren könne.« Dafs die Wirkung nicht unbedeutend ist, haben meine Versuche in No. 1 der Tabelle XII gezeigt.

Man wird nun einsehen, dafs dieser letztgenannte Einfluſs bei jedem Abziehen der Spirale derselbe ist, mag der Magnet sich bis zur Mitte oder nur mit seinem Ende in der Spirale befunden haben. Aufser den bei den Jacobi'schen Versuchen auftretenden Seitenwirkungen besteht also hier jede Beobachtung aus einem, von dem Hindurchgehen des Magneten durch die Spirale erregten, *variabeln* und aus einem *constanten* Theil des Inductionsstromes, welcher letztere doch nicht auf die Wirkung der Endfläche allein bezogen werden kann. Wenn für diese Beobachtungen die Green'sche Formel Anwendung findet, so ist dagegen nichts einzuwenden, es könnte nur Wunder nehmen, dafs sie dann auch für die Untersuchungen von Lenz und Jacobi Anwendung finden soll. Vielleicht erklären sich daraus die gröfseren Abweichungen, welche van Rees bemerkt. Es ist nicht meine Sache diefs zu untersuchen, aber — das wird hieraus unzweifelhaft klar, dafs dann die Formel nicht der Ausdruck für den in jedem Querschnitt vorhandenen freien Magnetismus seyn kann.

6. Ueberblicke ich hiernach die von Wiedemann

gemachten Bemerkungen über die besprochene Formel, so habe ich nichts dagegen einzuwenden, wenn er sagt, die Green'sche Formel sey aus den einfachsten Grundgesetzen der magnetischen Anziehung und Abstofsung abgeleitet, nur kann ich nicht damit einverstanden seyn, dafs er wegen dieser für ganz andere Fälle Anwendung findenden Formel meine empirischen, durch »Probiren« gefundenen Ausdrücke verwerfen will.

Ich kann Wiedemann ferner nicht beistimmen, wenn er aus dieser Formel schliefsen will, dafs »die *richtigen* Ausdrücke *eigentlich* noch complicirter werden.« Zu einem solchen Schlusse bieten diese Entwicklungen einerseits gar keinen Grund, während anderseits die Rechnung Neumann's das Gegentheil zeigt. Diese Rechnung Neumann's klärt uns aber auch darüber auf, dafs ein Magnet für den Fall, wo alle Theile des Eisenstabes gleichen magnetisirenden Kräften unterworfen sind, *ganz andere Resultate zeigt*, als wenn diefs nicht der Fall ist. Dafs aber Green's Rechnung für diesen Fall angestellt ist, das sagt Wiedemann selbst [1]).

2. Meine Versuchsresultate.

7. Alle bisherigen Auseinandersetzungen haben nur die Unzulänglichkeit der Green'schen Formel für cylindrische Stäbe darthun sollen, während sie für ein Ellipsoïd entwickelt ist; sie beweisen aber noch gar nicht, dafs die von mir aufgestellte Formel ganz unbedingt das allgemeine Gesetz der auf der Länge eines Stabes vorhandenen magnetischen Vertheilung gäbe. Es ist nicht unmöglich, obgleich ich daran zweifle, dafs die Mathematik später, wenn man die Vertheilung des Magnetismus in den Querschnitten des Kernes kennen wird, eine Formel zu geben im Stande seyn wird, welche eine Curve bezeichnet, deren Gang vielleicht von der bezeichneten Parabel ein wenig abweicht; allein eine solche Abweichung kann nur so gering seyn, dafs sie bei den

1) Galv. u. Elektrom. Bd. II, S. 345.

beobachteten Werthen durch die Versuchsfehler verdeckt wird.

Die von mir gefundenen Sätze gründen sich auf ein grofses System unter einander zusammenhängender Versuchsreihen, und auf Sätze, die sich fast bei jedem einzelnen Versuche als unumstöfslich richtig erweisen und bisher auch noch von keinem Physiker bezweifelt worden sind.

Unter diesen Sätzen steht der, wohl zuerst von Joule ausgesprochene Satz, oben an [1]):

»*Die Anziehung* (ich betone nochmals, *nicht die Tragkraft!*) *ist dem Quadrate des erregten Magnetismus proportional.*«

Diesen Satz findet man unter allen Umständen bestätigt. Wenn daher diese Anziehung irgend wo auftritt, so kann man mit Recht umgekehrt schliefsen, dafs der in diesem Querschnitt, wo sich die beiden Magnete berühren, vorhandene erregte Magnetismus der Quadratwurzel dieser Anziehung proportional seyn werde.

Ist dieser Satz richtig, so unterliegen alle von mir aufgestellten Sätze keinem Zweifel.

Ich habe nämlich beobachtet, dafs Systeme *zweier Magnete* von gleicher Länge immer eine Anziehung geben, welche der Länge des ganzen Systems proportional ist. Daraus folgt, dafs der in der Mitte eines Stabes erregte Magnetismus der Quadratwurzel der Länge des Stabes proportional seyn mufs.

Ich habe ferner beobachtet, dafs die Anziehung eines seiner ganzen Länge nach mit der Spirale umwickelten Stabes, wenn derselbe an verschiedenen Entfernungen von der Mitte aus durchschnitten wird, der Entfernung dieses Querschnitts vom nächsten Ende proportional ist, woraus dann folgt, dafs der in diesem Querschnitt vorhandene erregte Magnetismus der Quadratwurzel der Entfernung vom nächsten Ende proportional seyn mufs.

Hiermit ist die von Wiedemann so sehr angegriffene Curve gegeben, welche in Form einer Parabel auftritt. Aus

1) Sturgeon Ann. cf. El. 4, 474 (1840).

welchem Grunde Wiedemann behauptet, dafs dieses Gesetz nur innerhalb enger Gränzen Geltung habe, weifs ich nicht, denn Versuche scheint er darüber nicht gemacht zu haben. Er stützt sich auf die von ihm vertheidigte Formel, deren Anwendbarkeit jedoch nach dem Vorhergehenden nicht zulässig ist.

Ich habe gezeigt, dafs dieses Gesetz innerhalb gewisser Gränzen auch dann gilt, wenn der eine der angezogenen Stäbe nicht mit der Spirale bewickelt ist, für *zwei Elektromagnete* kenne ich aber keine Gränzen hinsichts dieses Gesetzes.

Wenn ich dann zeige, dafs die in gewissem Grade wegen der angewandten Methode unvollkommnen Versuche von Lenz und Jacobi, doch in so hohem Grade mit meinem Satze übereinstimmen, wie eine Zusammenstellung der sorgfältigen Versuche der Petersburger Physiker auf S. 264 im 104. Bande von Poggendorff's Annalen zeigt, so halte ich den nach diesen Versuchen in Wiedemann's Werk gethanen Ausspruch nicht für begründet. Ich habe nämlich an der genannten Stelle eine Zusammenstellung der Werthe gegeben, welche Lenz und Jacobi für jeden Querschnitt bei den verschiedenen Magneten erhalten haben. Die in diesen Querschnitten auftretenden magnetischen Intensitäten müssen nämlich für verschieden lange Kerne gleich seyn, wenn die Querschnitte gleich weit vom Ende entfernt sind. Eine solche Zusammenstellung ergab folgende Reihen:

XIII.

Länge der Magnete	Entfernung des Querschnitts vom Ende eines jeden Magneten. 4,5″	6,5″	8,5″	12,5″	16,5″	20,5″
1′	0,03433					
1,5′	0,03693	0,04404	0,04506			
2′	0,03676	0,04368	0,04852			
2,5′	0,03581	0,04380	0,04961	0,05630		
3′	0,03470	0,04281	0,04771	0,05820	0,06113	
3,5′	0,03150	0,03926	0,04568	0,05475	0,06017	0,06210
4′	0,03094	0,03863	0,04513	0,05496	0,06127	0,06506

Erwägt man nun, dafs die Resultate der verschieden langen Kerne in gleichem Abstande vom Ende verschiedenen Einflufs durch die Seitenwirkung erfahren müssen, da ja die Krümmung der Curve, z. B. 4″,5 vom Ende, bei dem 1′ langen Magneten eine andere seyn mufs als bei den gröfseren, so wird man zugeben müssen, dafs trotz der vorhandenen Abweichungen von der Constanz der Werthe, dieselben doch noch in einem Grade übereinstimmen, wie man es nur unter den obwaltenden Umständen verlangen kann.

Ich glaube in dem bisher Gesagten durchaus folgerechte Schlüsse gemacht zu haben, dagegen sagt Wiedemann nach Anführung der bis jetzt hier gegebenen Resultate [1]):

»Wenn auch anzuerkennen ist, dafs die von Dub aufgestellten Sätze innerhalb gewisser Gränzen den Beobachtungsresultaten sich ziemlich gut anschliefsen, so dürfen dieselben doch mit Rücksicht auf die unter 1) angegebenen Punkte als rein empirische, durch Probiren gefundene Ausdrücke kaum an Stelle der aus den einfachsten Grundgesetzen der magnetischen Anziehung und Abstofsung zuerst von Green direct abgeleiteten Formeln gesetzt werden, welche sich den Gesetzen der Kettenlinie anschliefsen.«

Ich sehe weder wo hier von »gewissen Gränzen«, noch von »Probiren« die Rede seyn kann. Ich habe einfach die Versuche von Lenz und Jacobi mit den meinigen verglichen und von Gränzen ist nichts zu sehen, denn gerade die langen Magnete geben mehr übereinstimmende Resultate als die kurzen.

8. Was nun die unter 1) erwähnten Punkte Wiedemann's betrifft, so sehe ich den Vorwurf nicht ein, der in denselben liegt. Unter dieser Nummer spricht sich nämlich Wiedemann gegen die von mir aufgestellte Curve deshalb aus, weil dieselbe aus zwei Parabeln besteht, deren Scheitel in den Enden des Magneten liegen und die sich in der Mitte so schneiden, dafs daselbst ein Bruch entsteht. Beide Punkte enthalten keinen Grund zur Verwerfung des Gesetzes.

1) Galv. u. Elektrom. II, S. 344.

9. Schliefslich mufs ich nun noch auf das Gesetz kommen, welches ich für die Vertheilung des freien Magnetismus auf der Länge des Kerns gefunden habe.

Fürs Erste habe ich gefunden, *dafs der freie Magnetismus verschieden langer Stäbe den Quadratwurzeln der Stablängen proportional ist.*

Diesem Satze stimmt Wiedemann nicht bei, wegen der Formel von Green, und in der That passen die für diesen Fall von ihm berechneten Werthe sehr gut mit den von Lenz und Jacobi gemachten Beobachtungen in Bezug auf den erregten Magnetismus, allein diese Rechnung flöfst nicht rechtes Vertrauen ein, denn die Division der Momente in der Mitte der Stäbe in die Gesammtmomente derselben giebt die bereits unter No. 1 besprochenen Polabstände, die in so hohem Grade von dem durch Probiren gefundenen Resultate abweichen, dafs ich doch diese für richtiger als die Rechnung halten mufs.

Wir wenden uns daher zu den directen Beobachtungen des freien Magnetismus.

Will man den freien Magnetismus verschieden langer Stäbe mittelst der Ablenkung durch eine in Entfernung aufgestellte Magnetnadel bestimmen, so tritt dabei eine besondere Erwägung hervor. Die vergröfserte Ablenkung der Nadel durch immer längere Magnetstäbe hat nämlich einen doppelten Grund. Derselbe mufs einerseits deshalb gröfser werden, weil die Zahl der Eisentheile wächst, in denen der Magnetismus bei gleicher magnetisirender Kraft erregt wird, andererseits aber auch deshalb, weil mit der wachsenden Länge der Stäbe, die Entfernung der Pole von einander in gleichem Maafse zunimmt. Man erhält also, wenn man die zu prüfenden Magnete in der Ost-Westrichtung einer Nadel gegenüber legt, nicht eine Ablenkung, welche allein durch die Menge des vertheilten Magnetismus bedingt wird, sondern dieselbe wird auch noch durch die zunehmende Entfernung der Pole vergröfsert.

Um den letzteren Einfluſs zu entfernen, wufste ich kein anderes Mittel, als dafs ich den Stäben Hufeisenform gab,

so dafs bei zunehmender Länge derselben, der Abstand der Pole derselbe blieb. In diesem Falle, der doch durchaus der Sache entspricht, ergaben die Nadelablenkungen Werthe, welche durchaus den Quadratwurzeln der Stablängen proportional waren [1]). Die auf diese Weise erhaltenen Reihen sind folgende:

XIV.

Länge der Kerne l	Durchmesser d	α	$\lg\alpha = m$	$\frac{m}{\sqrt{l}}$
17″	$\frac{1}{2}$″	$14\frac{3}{4}^0$	0,254	616
23″	$\frac{1}{2}$″	$16\frac{1}{2}^0$	0,296	617
29″	$\frac{1}{2}$″	$18\frac{1}{2}^0$	0,3346	621
13″	1″	$19\frac{1}{2}^0$	0,354	982
17″	1″	$22\frac{1}{4}^0$	0,409	991
23″	1″	25°	0,466	972
29″	1″	28°	0,5327	987
53″	1″	$35\frac{1}{2}^0$	0,7134	980
17″	2″	$28\frac{1}{4}^0$	0,5373	13
29″	2″	$37\frac{3}{4}^0$	0,7742	14,5.

Wiedemann sagt zu diesen Versuchen: »Bei den längeren Hufeisen dürften die beobachteten Werthe etwas zu klein ausgefallen seyn, da die Pole in ihnen über die Ebene der Polflächen immer mehr hinaufrücken. Ueberhaupt dürfte allen bisher angeführten Beobachtungswerthen keine zu grofse Bedeutung beigelegt werden, da die Beschaffenheit des Eisens der Stäbe auf dieselben vom gröfsten Einflusse ist. Selbst wenn man aus demselben Stabe von weichem Eisen verschiedene Stücke schneidet, zeigen sie bei gleicher Behandlung zuweilen schon ein etwas abweichendes Verhalten.«

Was den ersten Punkt betrifft, so kann derselbe hier nur sehr wenig in Betracht kommen, Wiedemann schlägt ihn nur höher an, weil nach ihm die Differenz der Polabstände 7″, während sie wirklich nur $1\frac{1}{2}$″ ist. Das kann

1) Pogg. Ann Bd. 102, S. 209 und 210. Dub, Elektrom. S. 268.

aber bei einem 21″ grofsen Abstande von der Nadel keinen merkbaren Unterschied machen.

Hinsichts des zweiten Umstandes ist nur zu bemerken, dafs derselbe für alle Versuche gilt. Wie könnten dann die Versuche, für welche Wiedemann nach Green's Formel die Werthe berechnet, die Brauchbarkeit der Formel erweisen? — In der That sind aber die durch das Eisen bewirkten Abweichungen nicht so grofs, wenn man nur dieselbe Eisensorte beibehält. Bei feinem, weichen Eisen liegen dann die Unterschiede nur in dem besseren oder schlechteren Glühen, was man aber bei öfterem Gebrauch sehr bald bemerkt.

Ich kann hierin Wiedemann durchaus nicht beistimmen, sondern halte mich nach den mitgetheilten Versuchen durchaus zu dem Schlusse berechtigt, dafs bei gleicher magnetisirender Kraft, die die Kerne stets ihrer ganzen Länge nach bedeckt, der freie Magnetismus eines Stabes der Quadratwurzel aus seiner Länge proportional ist, ganz wie er den Wurzeln der Durchmesser proportional zunimmt.

10. Da die von Coulomb und van Rees angestellten Versuche hinsichts der Vertheilung des freien Magnetismus in jedem Querschnitt des Kerns durchaus nicht den Anforderungen entsprechen, wie bereits in No. 5 und 6 nachgewiesen ist, so habe ich früher solche nach einer anderen Methode unternommen [1]). Da nämlich die Anziehung proportional dem Quadrate des an jedem Querschnitte vorhandenen freien Magnetismus seyn mufs, so habe ich diese Anziehung an verschiedenen Punkten des Kernes mittelst eines abgerundeten Ankers geprüft, und die sich als freien Magnetismus ergebende Curve als eine Parabel gefunden, welche ihren Scheitelpunkt in einer Senkrechten auf der Axe des Magneten hat, welche in dem Endpunkte derselben errichtet ist und deren Axe mit der Magnetaxe parallel läuft. Die Versuchsresultate stimmen so genau mit den berechneten Werthen überein, als nur irgend welche Formel ergeben kann.

1) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 89 u. f. Dub, Elektrom. S. 273.

Gegen diese Uebereinstimmung läfst sich nichts einwenden, Wiedemann greift aber die angewandte Methode an. Er sagt [2]): »Ueberdiefs möchte bei den vorliegenden Versuchen auch kaum die Anziehung vollständig dem Quadrat des freien Magnetismus an den einzelnen Stellen des Stabes entsprechen. Die Axe des auf die Seitenflächen des Stabes aufgesetzten Ankers steht vertical auf der Axe des letzteren. Wird also im Anker Magnetismus durch den freien Magnetismus der Stäbe erregt, so werden dadurch die Molecüle desselben, deren Axen auch auf der Axe des Ankers mehr oder weniger vertical stehen, abgelenkt, sie kehren sich mit ihren einen Enden dem Anker zu. Es vermehrt sich dadurch die Anziehung. So wird dieselbe nicht dem Quadrat des freien Magnetismus entsprechen, sondern verhältnifsmäfsig stärker seyn.«

Hierauf habe ich ganz einfach zu erwiedern, *dafs wenn diefs ein Grund gegen die Proportionalität der Anziehung mit dem Quadrat des freien Magnetismus wäre, diese Proportionalität nie auftreten könnte.* Wiedemann sagt oben selbst, die Anziehung wird durch diesen Umstand *verhältnifsmäfsig* stärker. Von *Verhältnifs* ist aber hier nur die Rede! Wenn der Anker aufgesetzt wird, so wird ganz richtig in ihm Magnetismus erregt und dieser bewirkt wieder eine Verstärkung an der Stelle, wo der Anker aufgesetzt ist; aber — *diese Steigerung kann doch immer nur dem als erstes Agens wirkenden freien Magnetismus dieser Stelle proportional seyn!* Welche Steigerung findet z. B. statt, wenn man einen Anker auf die beiden Enden eines Hufeisens legt! und — doch sind die Anziehungen sowohl die des einen Poles, wie die so vielfache, wenn beide Pole gleichzeitig wirken, *in beiden Fällen dem Quadrate des freien Magnetismus proportional!*

Es ist aber aus den bereits vorn besprochenen Gründen klar, weshalb meine Methode zu anderen Resultaten führen mufs als die von Coulomb oder von van Rees. Bei meiner Methode wirkt in weit höherem Grade der freie

2) Galv. und Elektrom. II, S. 392.

Magnetismus *des* Querschnitts allein, auf den der Anker aufgesetzt wird, und eben weil dann gerade dieser Querschnitt auch die eben besprochene Verstärkung bewirkt, so kann man um so besser die Wirkung desselben beobachten. Es ist deshalb sehr natürlich, wenn die *diese* Beobachtungen darstellende Formel von der Green's abweicht, und es mufs dem Urtheile der Physiker überlassen bleiben, welche sie wählen, wenn sie den in einem Querschnitt vorhandenen freien Magnetismus eines Eisen*cylinders* kennen lernen wollen, dessen Theile nicht alle von gleicher Magnetkraft influirt werden.

Da nun Wiedemann so wenig wie ich die Gränzen der von mir gefundenen Formel kennt, und man sie auch aus der Green'schen weder erschliefsen noch berechnen kann, so mufs ich mich schliefslich auch gegen die Behauptung verwahren, dafs dieselbe nur innerhalb gewisser Gränzen Geltung habe, und der wahre theoretische Ausdruck der Vertheilung des freien Magnetismus die von Biot aufgestellte und von Green auf theoretischem Wege abgeleitete Formel sey. Diese Formel ist für den Fall entwickelt, dafs auf alle Theile des Stabes gleiche Kräfte wirken, und Neumann's Rechnung wie meine Versuche haben gezeigt, dafs unter diesen Bedingungen ganz andere Gesetze gelten als die, welche auf Stäbe Anwendung finden, deren Spirale höchstens bis zu ihrem Ende reicht.

Berlin im December 1861.

III. *Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen;*

von Dr. R. Theod. Simmler,
Docent der Chemie an der Universität in Bern[1]).

Im Verlaufe des Jahres 1860 publicirte bekanntlich Prof. Kirchhoff erst allein, später in Gemeinschaft mit Hofrath Bunsen, Untersuchungen über die Lichtspectren der Flammen, welche, wegen der ungeahneten Tragweite der Resultate, das Interesse nicht nur jedes Fachmannes, sondern jedes Gebildeten überhaupt im höchsten Grade in Anspruch zu nehmen geeignet waren[2]).

Die Physiker wurden über den innigen Zusammenhang des Absorptions- und Eimissionsvermögens der Körper für Wärme und Lichtstrahlen theoretisch wie experimentell belehrt und den Chemikern eröffneten sich ganz neue Bahnen qualitativ chemischer Analyse. Es wurden den letztern Methoden dargeboten, die ihnen erlaubten die Materie auch des kleinsten Sonnenstäubchens in Hinsicht auf gewisse Elemente zu verfolgen. Aber nicht zufrieden damit, die minimsten Mengen der sogenannten alkalischen Metalle in irdischen Substanzen nachweisen zu können und neuen Elementarstoffen mit Leichtigkeit auf die Spur zu kommen, drangen die kühnen Forscher hinaus in den unermefslichen

1) Diese Arbeit erschien, mit Ausnahme mehrerer Zusätze, bereits im Jahresbericht der bündnerschen naturforschenden Gesellschaft für 1860. (Daselbst ist ihr auch eine Farbentafel beigegeben, die hier, ihrer Kostbarkeit wegen, fortgelassen werden mufste. P.) Die Untersuchungen fielen in die Monate December und Januar 1860 und 1861.

2) Kirchhoff. Ueber die Fraunhofer'schen Linien. Poggendorff's Annalen CIX. 148.

Kirchhoff. Ueber das Verhältnifs zwischen dem Emissions- und Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. Ebendaselbst. CIX. 274.

Kirchhoff und Bunsen, chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. Ebendaselbst. CX. 161.

Weltraum und bewiesen uns zunächst für unser Centralgestirn, dafs der äufsere Theil seiner leuchtenden Hülle gleichsam ein Flammenocean sey, in welchem die glühenden Dämpfe der Metalle Kalium, Natrium, Eisen und wohl noch anderer vorhanden seyn müssen.

Angesichts solch glänzender Fortschritte im Gebiete der Chemie hat sich wohl jeder Chemiker beeilt, die Bunsen-Kirchhoff'schen Versuche zu wiederholen und ihre Methoden zu anderweitigem praktischem Gebrauche sich anzueignen.

Ich habe das Glück, die beiden Forscher persönlich zu kennen und unter der Leitung Bunsens gearbeitet zu haben; um so mehr fühlte ich mich daher angezogen, ihnen auf dieser Bahn so weit meine Kräfte und meine Zeit es erlaubten, zu folgen, als diese spectralanalytischen Methoden vorzüglich sich eignen, geologisch-chemische Studien zu unterstützen, für welche sich nirgends mehr als in Graubünden ein überreichliches Material findet.

Meine erste Aufgabe bestand sonach darin, die Fundamentalversuche von Kirchhoff und Bunsen zu wiederholen. Zu diesem Zwecke verschrieb ich mir die chromatische Wandtabelle von Lenoir in Wien, welche eine vergröfserte Copie der Originalabbildungen der Spectren der Kalium-, Natrium-, Lithium-, Baryum-, Strontium- und Calciumflammen enthält. (Poggendorff's Annalen waren mir leider nicht für längere Zeit zugänglich.) Der Beobachtungsapparat gegenüber dem Bunsen-Kirchhoff'schen fiel freilich sehr primitiv aus; er wurde aus einzelnen Stükken wie sie das physikalische Cabinet der Kantonschule in Chur mir darbot, zusammengesetzt.

In einen viereckigen geschwärzten Kasten, der an der einen breiten Seite mit einer Thür versehen war, setzte ich an der vordern schmalen Seite ein Blechrohr ein, um zwei Spalten, die zum Heliostaten gehörten, aufsen und innen anbringen zu können. In den Kasten wurde ein Stativ mit einem runden Tischchen, das einen Linien hohen Rand

besafs, und darauf das Schwefelkohlenstoffprisma von 66° brechendem Winkel gestellt. Die Grundfläche des Prismas bildete zum Rande des Tischchens ein eingeschriebenes Dreieck, jenes konnte somit ohne Verschiebung um seine Verticalaxe gedreht und in das Minimum der Ablenkung gestellt werden. Vor die Spaltöffnung aufsen wurde ebenfalls auf ein verschiebbares Stativ die Bunsen'sche Gaslampe mit konischem Schornstein gestellt. Hierauf wurde eine Partie Platindraht von 0,2 bis 0,3 Millimeter Dicke in zwei Zoll lange Stücke zerschnitten und diese mit dem einen Ende in dünne Glasröhren von beiläufig 3 bis 4 Zoll Länge eingeschmolzen, welche alsdann in den hohlen Arm eines Messingstatives geschoben wurden, das von dem Bunsen'schen nur insofern abwich, als ich einen langen Draht in Form eines Schwengels anbringen liefs, welches mir gestattete die Perle selber in die Flamme zu führen, während ich schon in das Prisma hinein sah. Da das Cabinet keine zu dem Apparate passende Fernröhre besafs, so beschränkte ich mich auf die Beobachtung mit freiem Auge, das ich hart an die eine Prismenfläche heranbrachte, in welcher Weise ich das continuirliche, aber schwache Spectrum der Flamme in seiner ganzen Ausdehnung übersehen konnte. Der Schlitz hatte eine Länge von zwei Zoll und liefs sich mit Hülfe einer Mikrometerschraube bis zur feinsten Haarspalte mit stets parallel bleibenden Rändern verengern.

In solcher Weise übersah ich daher ziemlich den ganzen Flammenkegel und meine Spectren waren mehr hoch als breit. Später habe ich an der Aufsenseite des Kastens, eine zweite verschiebbare Spalte vorgesteckt, jedoch so, dafs sie mit der innern einen rechten Winkel bildete. Je nachdem man nun die äufsere Spalte (gewöhnliche Schiebervorrichtung) erweiterte oder verengerte, konnte man dem Spectrum jede beliebige Ausdehnung geben.

Die Oesen der Platindrähte, von denen einige breit gehämmert und nach Bunsen'scher Vorschrift getheilt wurden, lassen sich nach öfterem Gebrauch schwer reinigen, namentlich von Calcium, Strontium und Baryum; ich habe

sie daher jedesmal, wo neue Substanzen geprüft wurden, abgeschnitten, da der Verlust unerheblich war.

Soviel über meinen Beobachtungsapparat, dessen Einfachheit man mir verzeihen wird, indem die bisherige Station sehr wenige mechanische Hülfsmittel darbietet.

Uebrigens habe ich mich durch den Augenschein überzeugt, dafs das Beobachten mit freiem Auge, hinsichtlich der praktischen Verwendung, der Spectralmethode keinen grofsen Eintrag thut; wenigstens habe ich die feinsten von Kirchhoff und Bunsen angegebenen Linien im Strontium- und Baryumspectrum bei gehöriger Verengerung der Spalte deutlich sehen können, wie es mir denn auch nebenbei zu meiner Ueberraschung durchaus keine Schwierigkeit machte, die gewöhnlich verzeichneten Fraunhofer'schen Linien, selbst im diffusiven Tageslichte, mit freiem Auge sehr deutlich wahrzunehmen. Nur da, wo die Spectren mit Linien dicht gedrängt erscheinen und nur einen Moment aufblitzen, wie beim »Kupfer«, wäre es wünschenswerth, der Klarheit halber durch ein Fernrohr zu beobachten.

Ich habe nun vor Allem zu constatiren, dafs die Originalabbildungen der Spectren der alkalischen Metalle mit aufsergewöhnlicher Treue aufgenommen sind. Auch ohne genaue Messung erkennt man sofort die relativ richtige Distanz der hellen Linien. Einzig die grünen Linien im Baryumspectrum habe ich eigentlich nie genau in dem Habitus sehen können, wie sie abgebildet sind. Deutlich sah ich immer nur vier Linien. Durch die Superpositionsmethode, d. h. dadurch, dafs ich zwei Perlen verschiedener Metallverbindungen in die gleiche Flamme übereinander brachte, habe ich die einzelnen Spectren hart über einander gelagert und mich so von den verschiedenen Coïncidenzen der Linien von einerlei Farbe überzeugt.

Die Verification auf die Fraunhofer'schen Linien konnte ich mit meinem Apparate natürlich nicht vornehmen.

Nachdem ich in den verschiedenartigsten Variationen die spectralanalytischen Versuche durchexperimentirt, und

mir eigene Abbildungen der Spectren gemacht hätte, drängte sich mir die sehr nahe liegende Frage auf: Wie verhalten sich denn die übrigen Metalle und ihre Verbindungen gegenüber dieser Prüfungsmethode?

Wenn ich nun auch die Ueberzeugung hatte, dafs die genialen Urheber selbst schon weiter geschritten seyen und vielleicht die nächsten Hefte von Poggendorff's Annalen uns neue Entdeckungen bringen würden, so glaubte ich doch mir erlauben zu dürfen, da nun die Gelegenheit vorhanden war, selbstständig zu neuen Versuchen überzugehen. Der üblichen Rangordnung der Metalle folgend, griff ich daher in die Präparatensammlung nach dem *Magnesium-*, *Aluminium-*, *Eisen-*, *Mangan-*, *Kobalt-*, *Nickel-*, *Chrom-*, *Uran-* und *Zinkverbindungen* so wie sie sich mir gerade darboten und brachte voll gespannter Erwartung die Perlen in die Flamme. Da sich durchaus nichts auffallend Neues zeigte, glaubte ich die Hitze sey zu gering und stellte daher die Bunsen'sche Glasbläserlampe vor den Spalt. Was war das Resultat dieser Anstrengungen? Im Ganzen nichts als die traurige Ueberzeugung, dafs eigentlich keins der Präparate auf chemische Reinheit Anspruch machen konnte. Sämmtliche Magnesiapräparate waren kalkhaltig, insofern sich die Linien Ca α und β mitunter bis zu einer Minute und länger anhaltend zeigten. Das unvermeidliche Natrium machte sich überall durch die glänzend gelbe Linie bemerklich. Sonst zeigte sich in der Regel nichts anderes als ein durch Schwarz gedämpftes continuirliches Spectrum.

Wenn ich die Metalle in regulinischer Form besafs, wie Aluminium, Eisen, Zink, so habe ich sie auch als solche für sich oder mit Salzsäure befeuchtet, in die Flamme gebracht, jedoch ohne bessern Erfolg als bei der Anwendung der Chlorete, Bromete, Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Oxyde etc. Mögen nun auch anderweitige Untersuchungen mit genauern Apparaten einzelne Linien nachweisen: soviel scheint mir klar, dafs die Spectralmethode bei dieser Gruppe von Metallen viel zu unempfindlich ist und

daher in ihrer gegenwärtigen Gestalt keine Bedeutung gewinnen kann.

Bei der Cuproidgruppe hoffte ich mehr Glück zu haben, mufste doch die intensiv blaue und grüne Kupferflamme durch das Prisma betrachtet sicherlich einen andern Aspect gewähren als die blofse Gasflamme. Meine Erwartung wurde diefsmal nicht getäuscht. Als ich eine Perle von Chlorkupfer in die Flamme rückte, sah ich ein prachtvolles, gestriemtes Spectrum mit Linien in allen Farbentönen aufleuchten.

Ich schritt sofort zur genaueren Fixirung und Untersuchung der bedingenden Umstände; da ich aber später auf den Einfall kam, sämmtliche grünfärbende Substanzen zu prüfen und bei dieser Gelegenheit weit einfachere Spectren auffand, so will ich, nach einer anderweitigen Erörterung, mit diesen den Anfang machen.

1. Spectrum des innern Flammenkegels.

Es ist zunächst zu erwähnen, dafs die Bunsen'sche Gasflamme unter gewissen Bedingungen ganz für sich ein discontinuirliches Spectrum giebt, bestehend aus vier markigen Linien: einer *fahlgrünen, lichtgrünen, blauen* und einer *violetten*. Die dunklen Zwischenräume werden von Fahlgrün nach Violett zu immer breiter, doch nicht viel. Aufgefallen ist mir, dafs die Linien mit breiter Basis anfingen und nach oben sich zuspitzten, keineswegs aber die ganze Breite des Flammenspectrums durchsetzten, sondern in einer gewissen gleichen Höhe wie abgeschnitten erschienen. Ich erkannte sofort, dafs dieses Spectrum mit dem innern hellblaugrünen Flammenkegel zusammenhängen müsse. Besondere Versuche mit von der Flamme abgehobenem Schornstein, successiver Abblendung der Flamme von oben nach unten und von unten nach oben, Veränderung der Flammenhöhe etc. bewiesen diefs vollständig: das obere Niveau der Linie folgte regelmäfsig der Spitze des innern Flammenkegels, während das untere mit der im Spectrum dunkel erscheinenden Mündung der Gaslampe zusammen-

hing. Es ist hier zu bemerken, dafs ich dieses Spectrum, das ich *Spectrum des innern Flammenkegels* nennen will, erst gewahr wurde, als ich zufällig die Lampe, mit der ich gewöhnlich experimentirte, mit einer andern, die einen rauschenden innern Kegel machte, vertauschte. Ich glaubte anfangs, die vier Linien könnten von metallischen Theilen der Lampe herrühren, allein Versuche mit einer Specksteingaslampe, mit Weingeist- und Oellampen, sowie mit Kerzenflammen überzeugten mich, dafs die vier Linien immer da auftreten, wo sich in einer Flamme ein innerer scharf begränzter blauer Kegel zeigt. Die gewöhnliche Wasserstoffflamme z. B. liefs keine Linien erkennen, sondern nur ein schwaches continuirliches Spectrum, später als die Glasspitze sich zu erhitzen anfing, trat die Natriumlinie auf.

Die leuchtenden Flammen zeigten zwei Spectren; das des innern blauen Kegels erscheint wie mit einem durchscheinenden Vorhang, der in den Regenbogenfarben leuchtet, überhängt; läfst man aber mit einem Löthrohr in die Flamme blasen, so rollt der Vorhang auf und die vier Linien erscheinen klar. Das continuirliche Spectrum gehört somit dem leuchtenden Mantel an.

Was das Ansehen der einzelnen Linien betrifft, so ist zu bemerken, dafs die gelbgrüne nur nach Gelb hin einigermafsen scharf begränzt erscheint, während sie nach lichtgrün hin etwas verwaschen sich darbietet. Am schärfsten erscheint die lichtgrüne, auch Blau ist ziemlich scharf, weniger Violett. Es ist wohl kaum noch zu bemerken, dafs in den Spectren der leuchtenden Flammen die gelbe Linie Naα sich regelmäfsig findet, nebst einer gewissen Ausdehnung der rothen Partie. Selbst eine schwach leuchtende, sonst ein vollkommen continuirliches Spetrum gebende Bunsen'sche Gasflamme habe ich nur selten ohne Natriumlinie gesehen. Nur wenn ich die Luft vor ihrem Zutritt zum Brenner durch feuchte Schwämmchen filtrirte und sie so von ihrem Staubgehalte befreite, konnte das Spectrum für längere Zeit von Naα befreit werden.

Um die Lage der hellen Linien zu verificiren, bediene

ich mich, wegen Mangels der nöthigen Einrichtung zur absoluten Orientirung, wie schon S. 245 erwähnt, der Methode der Superposition. Es ergab sich Folgendes: Die fahlgrüne Linie coïncidirt mit Baγ, so indessen, dafs der schärfere Theil nach aufserhalb gegen Naα hin zu liegen kommt, die lichtgrüne mit Baβ, die blaue liegt etwas seitlich von Srδ nach Grün hin, die violette trifft mit der violetten des Kupferspectrums zusammen. Kaα oder die violette von Kalium steht etwa noch soviel nach links ab, als die Distanz beträgt zwischen 3 und 4 des Flammenkegels. Daraus würde hervorgehen, dafs No. 4 in die Nachbarschaft der Fraunhofer'schen Linie *G* fällt und also dem Indigblauen angehört. Ich mufs gestehen, dafs ich immer schwankend gewesen bin, ob ich sie als dunkelblau oder violett erklären sollte [1]).

II. Die Spectren der grünen Flammen.

Unter diesem Titel sollen vorläufig nur diejenigen Flammen verstanden seyn, welche durch *Mineralsubstanzen* grün gefärbt erscheinen; die Flammen von Chloräthyl u. dergl. sind daher ausgeschlossen.

Aus der Löthrohrchemie weifs man, dafs es sechs Körper sind, welche den Flammen eine grüne Färbung ertheilen, nämlich: *Phosphorsäure, tellurige Säure, Borsäure; Barytsalze, Molybdänsäure* und *Kupfersalze.* Zu diesen Verbindungen kann ich noch eine siebente hinzufügen: das *Manganchlorür.*

1) So eben ersehe ich aus dem Jahresbericht der Chemie für 1859, dafs W. Swan Mittheilungen über die Spectra der mit Luft gemengten Kohlenwasserstoffflammen gemacht hat. Leider ist mir die Originalarbeit momentan unzugänglich und ich mufs daher gewärtigen, inwiefern unsere Beobachtungen coïncidiren. Ebenso waren mir die schönen Versuche Plückers über die Spectren des elektrischen Lichtes in gewissen Gasen, sowie die von käuflichen Geifsler'schen Röhren, zur Zeit meiner Untersuchungen gänzlich unbekannt. Dagegen habe ich seither Swan's schöne Arbeit in diesen Annalen 1857 Bd. 100, S. 306 ff. gelesen und freue mich der Uebereinstimmung der Resultate trotzdem mein Apparat dem von Swan an Vollkommenheit aufserordentlich nachstand.

1) Phosphorsäure.

Eine concentrirte Auflösung von PO_5 auf dem Oehr eines Platindrahtes in die Flamme gebracht, färbte selbige *grünlichgelb*. Das Spectrum war continuirlich ohne alle Linien, nur dafs sich ein breiter Streifen Roth und Grün hart zusammendrängten und nach aufsen concave Ränder zeigten.

2) Tellurige Säure oder metallisches Tellur.

Sie färbten die Flamme *blaugrün* und gaben ein brillantes, aber total continuirliches Spectrum. Der Analogie halber wurde derselbe Versuch mit *Selen* und *seleniger* Säure angestellt, der Erfolg war ganz derselbe. Die Flamme selbst ist *blau*.

3) Molybdänsäure.

Metallisches Molybdän an den Aufsenrand des heifsesten Theils der Flamme gebracht, färbte dieselbe stark *zeisiggrün*, das Spectrum bot aber ganz den Anblick desjenigen der Phosphorsäure.

4) Barytverbindungen.

Sie färben die Flamme bekanntlich *fahlgrün* und geben das zuerst von Bunsen und Kirchhoff aufs Genaueste beschriebene und abgebildete Spectrum. Die grünen Linien erschienen mir immer gegenüber denen anderer Spectren von einer merkwürdigen Feinheit. Gewöhnlich sah ich nur vier, wovon die zwei mittlern einander näher standen als die erste und zweite — und dritte und vierte.

5) Borsäure.

Mit Salzsäure aus Borax abgeschiedene, zwischen Filtrirpapier ausgepreſste und drei Mal aus Weingeist umkrystallisirte Borsäure enthielt zwar immer noch etwas anhängendes Natron, gab aber beim ersten Hineinbringen in die Flamme eine rein *smaragdgrüne* intensive Färbung und im Spectrum aufser der nur noch schwachen Natriumlinie vier

kräftige, gleich breite und in gleichen Abständen befindliche helle Linien, wovon drei auf den grünen und eine auf den blauen Farbenton fielen. No. 1 nächst Gelb war *gelbgrün* glänzend, und coïncidirte mit der ersten grünen bei Baryum. No. 2 war *lichtgrün* glänzend, Coïncidenz mit $Ba\beta$, der vierten grünen bei Baryum. No. 3 war schon ziemlich schwach *blaugrün*, und fällt mit der blauen Baryumlinie nahezu oder ganz zusammen, während No. 4, sehr schwach, die blaue Strontiumlinie $Sr\delta$ nicht ganz erreicht.

Die Lichtstärke von Bo_1 und Bo_2 gegenüber Bo_3 und namentlich Bo_4 ist sehr überwiegend, so dafs man oft nur die beiden ersten Linien sehr deutlich sieht. Dagegen ist die Reaction insofern scharf, als Bo_1 und Bo_2 plötzlich verschwinden, sowie die letzte Spur Borsäure verflogen ist.

Die Gegenwart von Natron schadet der Deutlichkeit der zwei ersten Linien nicht im Mindesten. Eine Boraxperle in die Flamme gebracht, giebt augenblicklich Bo_1 und Bo_2; ja man kann die Perle sogar noch mit einem bedeutenden Quantum Soda ohne allen Nachtheil sättigen.

So braucht man den dichten *Boracit* von *Stassfurth* (Borsaure Magnesia) nur in die Flamme zu bringen, um sofort neben Na α das schönste Borsäurespectrum aufleuchten zu sehen.

Die Gegenwart anderer Basen, wie Kali, Lithium, Baryt, Strontian, Kalk und selbst diejenige der schweren Metalle, wie Blei, beeinträchtigt das Erscheinen der Borsäurelinien keineswegs, falls die Borsäure nicht zu spurweise sich findet und man der Probe ein Tröpfchen concentrirte Schwefelsäure beifügt.

Was die Empfindlichkeit betrifft, so ist sie jedenfalls weit gröfser als diejenige der gewöhnlichen Prüfung mit Weingeist. Um die Empfindlichkeitsgränzen zu bestimmen, wurde 1 Grm. gewöhnlicher krystallisirter Borax in $\frac{1}{4}$ Litre Wasser gelöst und davon ein Tropfen ins Oehr des Platindrahtes genommen. Die Reaction war sehr deutlich. Indem ich die Lösung immer mehr verdünnte bis zu $\frac{1}{2}$ Litre, fand ich hier schon die Gränze einer deutlichen Beobachtung.

Ein Tropfen dieser Lösung zeigt rasch aufleuchtend und verschwindend Bo_1 und Bo_2. Nun enthält der Borax bekanntlich 16,35 Proc. Borsäure. In 500 Ccm. waren somit enthalten 163,5 Mgr. Borsäure. Nach einem besonderen Versuche betragen circa 275 Tropfen 1 Ccm. Lösung und da in 1 Ccm. derselben 0,327 Mgr. Borsäure enthalten sind, so geht hieraus hervor, dafs mittelst der Spectralmethode noch $\frac{0,327}{275}$ d. i. 0,00119 oder $\frac{12}{10000}$ Mgr. Borsäure erkannt werden können.

Dieses stimmt mit der Empfindlichkeit der spectralanalytischen Baryum- und Kaliumprobe überein, welche $= \frac{1}{1000}$ für die chlorsauren Salze. Dampft man nun 1 Ccm. obiger Boraxlösung zur Trockne ein, so bleibt ein Hauch eines festen Rückstandes, und nimmt man diesen mit einem Tropfen Wasser auf, setzt Alkohol und concentrirte Schwefelsäure zu, erwärmt und zündet an, so erkennt man im Dunkeln allerdings noch während einiger Sekunden einen schwachen grünen Saum an der blauen Flamme; die Reaction könnte aber in dem Falle, wo die Anwesenheit der Borsäure ungewifs ist, zu keinem sichern Schlusse berechtigen, jedenfalls ist ihre Empfindlichkeit unter $\frac{1}{100}$ Mgr. zu setzen. Wenn man aber 1 Ccm. erwähnter Boraxlösung eindampft und in 20 Tropfen Wasser löst, so giebt jeder Tropfen eine Reaction, die im Spectrum Bo_1, Bo_2 und Bo_3 hell leuchtend zeigt. Bo_3 verschwand nach drei Sekunden. Bo_1 nach 13 bis 14 und Bo_2 erst nach 17.

Die rein chemische Borsäureprobe dagegen mit Curcumapapier, meines Wissens von H. Rose zuerst angegeben, besitzt eine ungeahnete Empfindlichkeit, wie folgender Versuch lehrt:

$\frac{2}{100}$ Ccm. der Boraxlösung $\equiv$ 0,00327 Mgr. Borsäure wurde auf ein Uhrglas gebracht, schwach mit Salzsäure angesäuert und von einem Curcumastreifen vollständig aufsaugen gelassen, so dafs von demselben nichts abtropfte. Er

wurde auf dem Uhrglas bei 100° getrocknet. Die Ränder begannen sich röthlich zu färben und endlich erschien der ganze Streifen gleichmäfsig und schön *rosenroth*. Die Ausmessung des Streifens ergab für seinen Flächeninhalt (1 Cm. br., 9 Cm. lg.) 900 □Mm. Da nun aber die Fläche eines □Mm. vollkommen hinreicht, um die Erscheinung wahrzunehmen, so folgt daraus, dafs $\frac{0{,}00327}{900} = 0{,}0000036$ Mgr. genügend sind, eine Reaction hervorzurufen, welche einen sichern Schlufs auf Borsäure gestattet. Um diefs Resultat weiter zu verfolgen, verdünnte ich $\frac{1}{100}$ Ccm. Boraxlösung mit $\frac{10}{100}$ Ccm. Wasser und nahm von dieser Lösung $\frac{1}{100}$ Ccm. auf ein Uhrglas, versetzte mit einer Spur Salzsäure, legte 1□ Centimeter Curcumapapier hinein und verdampfte zur Trockne. Auch diefsmal trat noch eine sehr deutliche und gleichmäfsige Rosafarbe ein, die auf Zusatz von etwas Kali sich in schwarzblau änderte.

In $\frac{1}{100}$ Ccm. der Probeflüssigkeit waren aufgelöst 0,0003 Mgrm. Borsäure; diese färbten 100 □Mm. noch deutlich roth; welche Röthung noch an 1 □Mm. zu erkennen gewesen wäre; somit genügen wiederum nur 0,000003 Mgr. der Reaction wie oben. Der Intensität der Färbung nach läfst sich schliefsen, dafs man nicht zu weit geht, wenn man die Gränzen der Empfindlichkeit der Borsäurereaction auf ein 10 Milliontel Milligrm. schätzt. Diefs ist eine Empfindlichkeit, welche diejenige der spectralen Natriumlinie übertrifft.

Da nun allerdings auch die Alkalien und andere Stoffe Farbenveränderungen der Curcuma bewirken, die ins Rothe spielen, die zwar ein geübter Beobachter sofort unterscheidet, so wird man nichts Ueberflüssiges vornehmen, wenn man auch die Spectralmethode zu Rathe zieht. Diese Lichtlinien sind vermöge ihrer Stellung und ihres eigenthümlichen Aspectes etwas Untrügliches.

Da borsaures Bleioxyd in essigsaurem Natron so zu sa-

gen vollkommen unlöslich ist, so habe ich auch versucht, die Borsäure aus einer Flüssigkeit dadurch zu gewinnen, dafs selbige mit Bleizuckerlösung und essigsaurem Natron versetzt wurde. Der abfiltrirte und mit essigsaurem Natron gewaschene Niederschlag wurde dann auf ein Platinöhr genommen und mit einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet in die Flamme gebracht. Ich habe in solcher Weise aus 1 Ccm. der oft erwähnten Boraxlösung einen Niederschlag erhalten, von dem der funfzigste Theil etwa noch nicht hinreichte, die Borsäurelinie mit Schärfe zu zeigen. Es blitzte ein vielstriemiges Spectrum auf mit Linien im Orange, Gelb, Grün und Blau, fast analog dem Baryumspectrum, vielleicht aber dem Blei eigenthümlich. Es dauerte nur einige Sekunden. Dieser Umstand mufs weiter verfolgt werden.

Die Anwendbarkeit der spectralen Borsäureproben für Mineralien beweisen folgende Versuche.

Axinit aus dem bündnerischen Oberland, in Granit. Fein gepulvert, etwa 1 Milligr., mit ebensoviel Flufsspathpulver gemengt und mit einem Tröpfchen Schwefelsäure befeuchtet auf dem Oehr eines Platindrahtes in die Flamme gebracht, während man schon ins Prisma sah, gab sehr schön Bo_1 und Bo_2 während einiger Sekunden. Später Caα und Caβ.

Schwarzer Turmalin von *Gnadenfrei in Schlesien aus Granit,* und vom *Gotthard in Talkglimmerschiefer* gaben ebenfalls sehr deutlich Bo_1 und Bo_2. Mehrmals blitzte die grüne Baα zwischen den beiden Borlinien auf. Sie war dem Flufsspath zu verdanken. Besser ist es daher statt desselben reines Fluorammonium anzuwenden.

Es wurde hierauf auch das *Muttergestein des Gotthardes Schörls* ebenso untersucht. Sofort zeigten sich die kräftigen Linien Bo_1 und Bo_2, die aber bald verschwanden, um ein anhaltendes Lithium-, Kalium- und Calciumspectrum zu geben. Die Menge des Lithiums scheint sonach im Gotthardes Talkschiefer relativ nicht unerheblich zu seyn.

Auf dieselbe Weise reagirte der Gotthardter *Cyanit*, Bo_4 und Bo_2 sehr glänzend, und sein Muttergestein der gelbliche Talkglimmerschiefer.

Da der Axinit nach Rammelsberg bis zu 6 Proc. Borsäure enthalten kann, und vorausgesetzt, der meinige hätte sich auf diesem Maximum befunden, so wäre die Empfindlichkeit der Probe noch $\frac{6}{100}$ Milligr. gewesen. Die Turner'sche Löthrohrprobe giebt unter gleichen Umständen wohl auch noch eine grüne Säumung der Flamme, die aber durch die Natriumreaction schnell verdeckt wird, und aufserdem kann man nicht wissen, ob sie nicht von Baryum, Kupfer u. s. w. herrühre.

1 Ccm. meiner Boraxlösung, zur Hälfte eingedampft, davon 1 Tropfen auf dem Platindraht mit Flufsspath und Schwefelsäure versetzt, gab sehr schön die drei ersten Borsäure-Linien.

Da mir augenblicklich die Zeit mangelt, auf Untersuchung einer gröfsern Reihe von Mineralien in dieser Richtung einzutreten, so schliefse ich mit diesen wenigen Andeutungen einstweilen ab und gehe über zum Kupfer.

Soviel sey noch erwähnt, dafs die mit der Borsäure sonst gewöhnlich zusammengestellte *Kieselsäure* wegen ihrer Schwerflüchtigkeit nicht geeignet erscheint durch die Spectralmethode erkannt zu werden. Eine sehr reine staubige Kieselsäure gab sowohl für sich als mit Salzsäure oder Flufssäure befeuchtet nichts als, ganz schwach auf schwarzem Grunde, die einsame Natriumlinie.

6) *a.* Kupfer.

Jedermann weifs, das kupferne Gegenstände, wenn sie von einer Flamme bestrichen werden, dieselbe oft sehr intensiv smaragdgrün färben. Diefs thun auch alle Kupfersalze mit Oxydul oder Oxyd zur Basis; die Verbindungen des Kupfers aber mit den Chloriden (Chlor, Brom, Iod) geben eine schön azurblaue Flamme, an deren Rand nach aufsen oft noch purpurrothe Streifen auftreten, während

sie nach innen zu mehr und mehr smaragdgrün wird, und schliefslich ganz diese Färbung annimmt. Beim Iodkupfer ist das Azur am wenigsten hervortretend und es ist sogar wahrscheinlich, dafs dasselbe einem Gehalt der Iodwasserstoffsäure oder des Iodes an Chlor zu verdanken war.

Bringt man auf einen Platindraht etwas krystallisirtes Kupferchlorid und führt denselben in die Flamme während man gleichzeitig ins Prisma sieht, so wird man von einem aufserordentlich glanzvollen Spectrum überrascht, wie ich schon oben angedeutet habe. Leider ist die Erscheinung von so kurzer Dauer, dafs es unmöglich wird, alle Linien gleichzeitig zu fixiren. Ganz dasselbe ist bei Bromkupfer der Fall. Kupfervitriol, salpetersaures Kupferoxyd und andere Sauerstoffsalze geben die Erscheinung etwas andauernder, doch nicht so glänzend im blauen Theil; nichts destoweniger sind die Linien in Blau auch vorhanden, obschon die Flamme rein smaragdgrün ist. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak giebt für sich eine grüne Flamme und mit chlorsaurem Kali verpufft eine blaue. Während des Abbrennens des Gemenges ist das Spectrum blendend und man kann seine Linien zählen.

Um indessen über Zahl und Lage der Linien möglichst ins Reine zu kommen, habe ich ein einfacheres Mittel vorgezogen, das ein Spectrum von der Dauer mehrerer Minuten giebt.

Ein Stück feines Messingdrahtnetz (Kupferdrahtnetz stand mir nicht zu Gebote) wurde um einen ziemlich dicken Kupferdraht spiralartig umgewunden, sodann in Salzsäure getaucht und über die Bunsen'sche Lampe geschoben. Es erschien eine intensive Kupferflamme, ausgebreitet blau mit purpurrothem und grünem Saum, später mehr und mehr grün werdend.

Das Spectrum dieser Flamme war äufserst brillant. Während im Allgemeinen Linie an Linie sich drängte, mufsten einem jedoch sofort zwei breitere dunkle Zwischenräume in die Augen springen, wovon der eine zwischen Gelb und Grün mit einem braungelben, der andere in Blau mit einem

tiefblauen Lichte übergossen war. Es sollen nun die einzelnen Linien nach den Farbentönen von Roth nach Blau fortschreitend beschrieben werden. (Da Chlorzink für sich kein discontinuirliches Spectrum giebt, so ist das eben erwähnte als lediglich dem Kupfer angehörend zu betrachten.)

Carminroth. Zwei Linien, die äufserste haarfein an der Stelle von Li α, die zweite ziemlich breit aber etwas verschwommen mit einer feinen Strontiumlinie zusammenfallend. Nach einem dunkeln Zwischenraum kaum halb so breit als die zweite roth folgt:

Orange. Zwei Linien an der Stelle von Sr α und Ca α.

Gelb. Eine Linie bald mehr oder weniger breit an der Stelle von Na α und daher wohl nur dem Natrium angehörend.

Es folgt jetzt ein breiter *Zwischenraum blafsgelb*, jedoch mit *braun* überschattet, sehr constant und wie es scheint entschieden charakteristisch für Kupfer.

Gelbgrün. Zwei breite Linien, jedoch so verschwommen, dafs man sie nur schwierig und bei haarfeiner Spalte als getrennt erkennt. Die erste coïncidirt mit Ba γ oder 1 im Flammenspectrum.

Lichtgrün (Nüance des Schweinfurtergrün) vom Gelbgrün kaum getrennt; zwei Linien wie vorige, verschwommen. Gewöhnlich nur als ein Streifen erkennbar. Die zweite fällt mit Ba β, oder 2 im Spectrum des innern Flammenkegels, auch mit Bo_2 zum Theil zusammen.

Blaugrün. Zwei bis drei Linien durch schmale dunkle Zwischenräume von einander getrennt. Die erste erscheint mitunter dem Auge mehr grasgrün, während die dritte bisweilen, je nach der Intensität des Spectrums, mehr hellblau genannt werden kann. Die dritte coïncidirte mit Blau von Baryum oder Bo_3.

Ich mufs gestehen, dafs mir die Nüance dieser grünen Linien nicht immer gleich erschienen ist, das Auge wird durch den Lichtglanz leicht überreizt und ein Anderer mag vielleicht anders sehen.

Im Allgemeinen sieht man nach dem braungelben Zwi-

schenraum einen breiten gelbgrünen Streifen, hart an diesem einen mehr ausgesprochen grünen. Da, wo diese beiden aneinander stofsen, haben die Linien etwas Rundung, während die erste Gelbgrün und die zweite Lichtgrün mehr flach sich darbieten. Die Linien in Blaugrün erscheinen ebenfalls wie runde Stäbe.

Blau. Nächst der dritten hellblaugrünen eine wenig entwickelte dunklere Blau.

Nunmehr folgt der breite dunkelblaue Zwischenraum der etwas Translucides an sich hat. Ich will ihn das »Cyanblau« nennen. Seine Stellung ist eine solche, dafs die blaue Strontiumlinie etwas jenseits seiner Mitte ihn durchschneidet. Dieser Zwischenraum hat zu seiner Gränze nach Violett hin eine etwas matte aber ziemlich breite rein blaue Linie, der, nur durch einen schmalen dunklen Streifen getrennt, zwei hellleuchtende gewölbte gleich breite Linien folgen.

Violett. Dieser Ton hat nur eine Linie aufzuweisen, die sich nach einem schmalen dunkeln Zwischenraum in gleicher Breite den drei blauen anschliefst. Von hier an setzt sich das Violette gleichmäfsg aber schwach fort. Die Violette von Kalium würde man erst nach einem Zwischenraum von der Breite der vier letzten Linien zusammen wahrnehmen. Der Raum zwischen ihr und der violetten Cu ist dann ganz schwarz.

Recapituliren wir das Beobachtete, so haben wir:

2 Linien in Roth
2 » » Orange } 4
(1 » » Gelb) Na.

Ein breiter *braungelber* Zwischenraum.

2 Linien in Gelbgrün
2 » » Lichtgrün } 7
3 » » Blaugrün

Ein breiter *blauer* Zwischenraum mit einer unklaren Linie nächst Blaugrün.

3 Linien in Blau
1 » » Violett } 4

Summe 16 helle Kupferlinien.

Zu dieser etwas abgeänderten Farbenvertheilung hat mich die Betrachtung des Spectrums durch ein blaues Kobaltglas geführt. Dasselbe liefs vier Farbentöne durch, wie ich mich leicht überzeugte, wenn ich dasselbe vor ein kleines Loch im Fensterladen stellte und alsdann den blauen Lichtstrahl mit einem horizontal vor's Auge gehaltenen Prisma auffing. Auf den Laden projicirten sich vier Kreise, der oberste ganz isolirt, carminroth, Licht von der Brechbarkeit Kaα, resp. A. Der zweite weit kleiner, gelbgrün und völlig isolirt. Der dritte im Durchschnitt mit dem blauen und violetten, blaugrün, grofs, sich elliptisch erweiternd. Der violette ohne scharfe Gränze, divergirend und starke Irradiation zeigend. Dem entsprechend erschienen im Kupferspectrum alle rothen und gelben Töne ausgelöscht. Dasselbe begann erst mit einem schmalen Streifen Grüngelb; es war das Licht der ersten Gelbgrün, das an den braunen Zwischenraum gränzte. Das übrige Grün war gänzlich ausgelöscht bis an die zweite Blaugrün, von hier an bis an die Gränze des Violett alles sichtbar; aber der blaugrüne Ton ragte bis in den blauen Zwischenraum hinein.

Somit wäre das Kupferflammenspectrum, soweit die Genauigkeit meines Apparates es zuliefs, fixirt [1]). Man sieht die grünen Töne übertreffen die blauen und rothen um das Doppelte.

Fragt man jetzt nach der *Empfindlichkeit* und *praktischen* Brauchbarkeit dieser Reaction, so fällt das Urtheil auf den ersten Augenblick ungünstig aus.

Es kann nämlich eine Flamme durch Kupfer sehr intensiv smaragdgrün gefärbt seyn, und doch nimmt man im Spectrum keine Linien wahr, statt derselben nur mehr einen

1) Wenn ich von Coïncidenzen der Kupferlinien mit denjenigen der Alkalien und alkalischen Erdenmetalle sprach, so hat diefs nur auf meinen, nicht zu Messungen geeigneten, Apparat und mein Auge Bezug, und ich begebe mich daher selbstverständlich der Ansprüche auf absolute Genauigkeit, die ich, so wünschenswerth sie mir auch erschien, mit meinen Mitteln schlechterdings nicht erreichen konnte.

verwaschenen breiten lichtgrünen Streifen und von Blau so zu sagen nichts.

Das müfste man allerdings wenig empfindlich nennen, wenn nicht der braungelbe Zwischenraum das Grün nie fehlend besäumte. Hieran ist das Kupfer jederzeit zu erkennen und jede noch so schwach durch Kupfer grünlich gefärbte Flamme zeigt ein von Braun gesäumtes Grün, das um so mehr auffällt wenn auch die Natriumlinie, die sich übrigens so zu sagen ungerufen herzudrängt, vorhanden ist.

Löst man 1 Grm. krystallisirten Kupfervitriol in 250 Ccm. Wasser, das mit Salzsäure oder Chlornatrium versetzt ist, nimmt davon einen Tropfen auf ein Platinöhr und bringt ihn in die Flamme, so hat man Anfangs eine lebhaft smaragdgrüne Färbung, die im Momente, wo der letzte Theil verdampft, lasurblau aufblitzt. Im Spectrum gehen entsprechende Erscheinungen vor sich. Anfangs ein lichtgrünes gestriemtes Feld mit dem braunen Zwischenraum nach Na α, zum Schlufs blitzen die vier transcyanen Linien auf. Die ganze Erscheinung dauert aber nicht vier Sekunden. Wegen einer Spur am Platindraht hängen gebliebenen Kupfers bleibt die Flamme schwach grün gesäumt, erkennbar im Spectrum durch den braunbegränzten lichtgrünen Streifen. Etwas Chlornatrium auf den Platindraht gebracht, macht das Grün des Kupfers in der Flamme verlöschen, aber ebenso auch das Braun im Spectrum, erst später, nachdem der gröfste Theil von Na Cl verdampft war, erschien es mir wieder.

1 Grm. Kupfervitriol enthält 256 Mgr. Kupfer. Diese auf 250 Ccm. vertheilt, macht einen Gehalt von etwas mehr als 1 Mgr. Cu pro Ccm., somit in jedem Tropfen circa $\frac{1}{285}$ Mgr.

Hieraus geht freilich hervor, dafs die Kupferreaction zu den relativ unempfindlichsten gehört auf dem Gebiete der chemischen Spectralanalyse.

Um eine Vorstellung zu gewinnen von der Empfindlichkeit der gewöhnlichen rein chemischen Reactionen mit Ammoniak und Ferrocyankalium wurden folgende Versuche *angestellt:*

1) 1 Ccm. der Kupferlösung mit 1 Mgr. Kupfergehalt (noch hellblau gefärbt) wurde mit 1 Tropfen concentrirter Ammoniakflüssigkeit versetzt, wodurch die Farbe sich in's Tiefblaue änderte. In einer Mefsröhre von 7,8 Mm. Lumen und 21 Mm. Länge eines Ccm. Raumes wurde mit destillirtem Wasser bis zu 10 Ccm. verdünnt. Die Farbe war im Ganzen noch wohl erkennbar bläulich; über weifsem Papier vertical betrachtet schön azur. Bis auf 2 Ccm. abgegossen bei verticaler Betrachtung nur noch schwach bläulich. Wieder auf 10 Ccm. verdünnt, somit nur noch 0,2 Mgr. Kupfer im Ganzen. Totalanblick: kaum mehr entscheidbar gefärbt. Vertical: schwach bläulich. Noch einmal bis auf 2 Ccm. abgegossen. Vertical sehr schwach bläulich; successive bis auf 5 Ccm. verdünnt war bei dieser Verdünnung die Färbung bei verticaler Betrachtung so gering, dafs ihr diagnostischer Werth $= 0$. Säuerte man aber die Lösung an und fügte einen Tropfen Ferrocyankalium zu, so trat noch eine durch die ganze Flüssigkeit wohl erkennbare röthliche Färbung ein.

Hieraus ist zu entnehmen, dafs die Boyle'sche Kupferprüfung mit Ammoniak ihre Gränze dann erreicht, wenn in 5 Ccm. Flüssigkeit sich nur noch 0,04 d. i. $\frac{1}{25}$ Mgr. Kupfer befinden.

2) 9 Cc. einer Lösung von Kupfervitriol $=$ 0,1764 Mgr. metallisches Kupfer gaben mit 0,2 Ccm. Ferrocyankaliumlösung noch eine deutlich röthlichbraune Färbung; auf 2 Ccm. abgegossen und wieder auf 10 Ccm. verdünnt: Gehalt 0,0353 Mgr. Ueber weifsem Papier noch als blafs röthlich zu erkennen, dagegen morgenroth bei verticaler Durchsicht. Zum 2. Mal auf 2 Ccm. abgegossen, bei dieser Länge der Flüssigkeitssäule (41 Mm.) nur noch schwach blafsröthlich. Nochmals successive auf 10 Ccm. verdünnt. Hier die Gränze. Bei verticaler Betrachtung höchstens ein ungewisser gelblicher Schein. Ja schon bei 5 Ccm. möchte die praktische Gränze zu setzen seyn. In den letzten waren also 0,007 Mgr. Kupfer zurückgeblieben, die auf 5 Ccm.

vertheilt bei verticaler Anschauung eben noch zu erkennen waren. Die Empfindlichkeit dieser Probe steigt somit auf $\frac{1}{143}$ Mgr., d. h. auf circa das Fünffache der Boyle'schen.

Aber beide Proben erreichen, wie man sieht, noch nicht die Empfindlichkeit der spectralen Prüfung.

Um die praktische Brauchbarkeit der spectralen Kupferprobe zu beweisen, mögen hier folgende Beispiele von Mineralprüfungen ihren Platz finden. Anbei ist noch zu bemerken, dafs von der Substanz niemals mehr als höchstens 1 Mgr. mit etwas Salzsäure befeuchtet, auf den Platindraht genommen wurden.

Allophan von *Tinzen*, *Graubünden*, grünlichblau in's Weifse. Leicht aufblitzendes Kupferspectrum. Sehr deutlich erkennbar die vier transcyanen Linien. Später lange andauernd das braunbesäumte Grün.

Kupferschiefer von *Eisleben*, *schwarz*. Spectrum brillant während 5 bis 6 Sekunden. Färbt übrigens schon die Flamme so intensiv blau, roth und grün, dafs der Kupfergehalt unverkennbar.

Kalait auf *Kieselschiefer von Steine bei Jordansmühl in Schlesien*. Blaugrün. Nur die Linien in Blau, dagegen keine in Grün, sondern blofs der breite Streifen mit dem braungelben Zwischenraum, dieser aber deutlich.

Kieselkupfer von *Dillenburg in Nassau*. Spangrün. Intensives und 5 bis 6 Sekunden andauerndes Kupferspectrum.

Ehlit von *Rheinbreitbach*. Nierenförmige strahlige Masse, schwarzgrün, in Quarz. Bis ins kleinste Detail ausgebildetes sehr brillantes Spectrum; 8 bis 10 Sekunden.

Fahlerz aus *Bünden:* Wie Ehlit.

Selenblei von *Tilkerode am Harz, rothbraun*.

Die transcyanen Linien deutlich, die im Grünen unklar. Dauer höchstens 2 Sekunden.

Rothe Mergelschiefer mit spangrünen Flecken (Verrucano). *Anstehendes Gestein auf den Fruttbergen südlich*

von Stachelberg. Nur der braungesäumte grüne Streif. Hier wurden etwa 2 Grm. des Schiefers mit concentrirter Schwefelsäure gekocht nahe zur Trockne verdampft, mit HCl. ausgelaugt, die Flüssigkeit auf den Draht genommen. Nebenbei zeigte sich bei dieser Probe noch die rothe Kalium- und die beiden Calciumlinien.

6) *b.* Spectrum des elektrischen Inductionsfunkens.

Nachdem ich das Spectrum der Kupferflamme soweit untersucht hatte, interessirte es mich zu wissen, ob das Licht des zwischen Kupferspitzen überspringenden elektrischen Funkens sich zu einem ähnlichen Spectrum aus einander lege.

Ich benutzte hierzu einen Poggendorff'schen Inductionsapparat aus der Werkstätte des Hrn. Stöhrer in Dresden. Die gewöhnlichen Funkenzieher wurden weggenommen und statt deren eine Vorrichtung eingesetzt, welche erlaubte beliebige Metalldrähte in verticaler Richtung über einander zu stellen und ihre Spitzen sich beliebig nähern zu lassen. Die genauere Beschreibung wird man mir erlassen, da sie unwesentlich ist und die Abänderung lediglich den Zweck hatte, den Funken vertical statt horizontal überspringen zu lassen.

Zwei Kupferdrähte circa $1\frac{1}{2}''$ lang und 1 Mm. dick, fein zugespitzt wurden einander auf 3 Linien Schlagweite gegenübergestellt und der Apparat mit 6 Bunsen in Thätigkeit gesetzt, nachdem er so vor meinen Spectralapparat gestellt war, dafs der Funke durch den Spalt gesehen werden konnte. Das Spectrum erschien entsprechend als ein schmales Band mit sehr scharf hervortretenden hellen Linien. Diese erschienen gewissermafsen auf einem continuirlichen wie transparenten Spectrum. Die ganze Erscheinung bot indefs keineswegs den Anblick des Flammenspectrums. Es fehlte sowohl der eigenthümliche braune als blaue Zwischenraum und die Lage der Linien war vielfach eine an-

dere. Die Linien sind nicht genau verificirt. Ich konnte dieſs mit meinem Apparate nicht bewerkstelligen; Flamme und Funke fielen nicht in dieselbe Ebene und deshalb machte sich eine Parallaxe geltend.

Eine approximative Verificirung habe ich übrigens so vorgenommen, daſs die schornsteinlose Flamme zwischen Spalt und Funke gestellt wurde. Unter dem Funkenspectrum erschienen dann auch noch die vier Linien des innern Flammenkegels. Durch Färbung der Flamme mit verschiedenen Substanzen suchte ich die bezüglichen Coïncidenzen zu constatiren. Im Ganzen zählte ich 12 durchsetzende Linien, eine Zahl anderer schien gleichsam nur durch leuchtende Punkte am obern und untern Rande des Spectrums angedeutet und wären vielleicht hervorgetreten durch Anwendung eines stärker wirkenden Apparates.

Das Roth schnitt an der Stelle von Li α scharf ab, die Gränze des Violett war unbestimmt. Die Vertheilung der Linien auf die einzelnen Farbentöne war folgende:

Farbentöne	No und Aussehen der Linien	Stellung
Roth	—	
Orange	1) Schwach	
Gelb	2) Matt	Na α
Gelbgrün	3) Intensiv glänzend 4) Schwächer 5) Undeutlich	Ba γ
Lichtgrün	6) Ziemlich hell 7) Breit, sehr intensiv	Ba β
Blaugrün	8) Matt 9) do.	
Blau	10) Breit, intensiv	Sr δ
Violett	11) Verschwommen 12) do.	$Cu_{1\,6}$

Die Linie an der Stelle von Na α wird durch den Glanz der nahen gelbgrünen so abgeschwächt, daſs man geneigt ist, ihre Farbe für orange zu erklären, während man Gelbgrün für reines Grün nimmt.

Setzt man an die Stelle des einen Poldrahtes einen Platindraht ein, an dem sich etwas von einer Lithion- und Kaliperle befindet, so erscheinen im Funkenspectrum auch sehr deutlich Ka α und Ka β, sowie Li α und Li β. Die Lithiumlinie bildet dann den scharfen Schlufs des Rothen, und nach einem breiten gänzlich schwarzen Zwischenraum folgt erst Ka α. Mit sehr grofsen Ruhmkorffen lassen sich vielleicht andere sehr schwerflüchtige Verbindungen in solcher Weise elektrolysiren und entsprechende Spectren erhalten.

Ohne auf die nähere Bedeutung dieser elektrischen Spectrallinien einzutreten, erwähne ich nur, dafs ich bei Einsetzung von *Silber, Gold, Eisen, Zink* oder *Wismuth*drähten, als Funkenzieher, durchaus keine wesentliche Abänderung des Spectrums wahrnehmen konnte. Es waren immer wieder dieselben Linien zu erkennen. Einzig das *Blei* gab im äufsersten Violett coïncidirend mit Ka β zu den übrigen noch eine breite sehr helle Linie, entsprechend der violetten Glorie, welche die negative Polspitze umgab.

Es ist bekannt, dafs Wheatstone, Foucault, Draper, Depretz und Masson [1]), welche sich hauptsächlich mit der Analyse des elektrischen Lichtes beschäftigt haben, zu andern Resultaten gekommen sind und für jedes Metall eine grofse Anzahl besonderer Linien constatirt haben. So soll sich das Silber durch eine »*raie verte d'un éclat éblouissant*« auszeichnen; das Kupfer soll sehr viele Linien in Blau, Grün und Violett haben; Zink zeige ein auffallendes Apfelgrün; Gold, viele gelbe und violette Linien; Wismuth soll mit grünen Linien sehr reich ausgestattet seyn usw. — Vier Linien, je eine im Rothen, Orange, Gelben und Grünen, sollen allen elektrischen Spectren gemein seyn. Auch sey der Charakter ganz derselbe, werde der Funke durch eine Maschine, eine einfache voltaische Kette oder auf dem Wege der Induction erzeugt.

Es fällt mir natürlich nicht ein, in die übereinstimmenden Resultate so berühmter Forscher Mifstrauen zu setzen, doch kann ich auch nichts anderes constatiren, als was

1) Vergleiche J. Gavarret. *Traité de l'électricité T.* II, *p.* 525—535.

ich mit den von mir gebrauchten Apparaten selbst gesehen habe [1]).

(Schluſs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber die Diathermansie der Medien des Auges; von R. Franz.*

Das Spectrum, das durch ein klares Prisma hervorgerufen ist, zeigt unserem Auge den gröſsten Lichtglanz, also das Maximum der Lichtwirkung, im Gelb. Unsere thermometrischen Apparate weisen das Maximum des Effectes eines Spectrums nur in seltenen Fällen im Gelb nach, oft im Roth, oft auch jenseits des Roth, ja sie beweisen uns, daſs die Sonnenwirkung unter günstigen Umständen erst aufhört in einer Entfernung vom Roth, welche den Abstand der äuſsersten chemisch wirkenden Strahlen bedeutend übertrifft. Wie läſst sich diese Erscheinung erklären bei der Annahme der durch so viele Versuche und durch die Zustimmung bedeutender Beobachter auf diesem Felde so wahrscheinlich gemachten Identitätstheorie für Licht und Wärme? Melloni suchte die Erscheinung der groſsen Lichtintensität im Gelb durch die Annahme zu begründen, daſs die Netzhaut unseres Auges eine gelbliche Färbung habe, die im Alter erblasse, dann aber durch eine gelb-

1) Ich habe nachträglich auch von der schönen Arbeit Ångström's »über die elektrischen Spectren« (diese Ann. 1855 Bd. 94, S. 111) Einsicht bekommen und mich belehren können, daſs das von mir gesehene Spectrum der Luft, respective dem Stickstoff zukam. Jene leuchtenden Punkte waren in der That die Linien der Metalle. Man wird finden, daſs meine 12 Linien so zu sagen genau mit den 12 wichtigsten Linien Ångström's übereinstimmen. Die Position der letztern ist durch genaue Messung bestimmt. So muſs ich denn schlieſsen, daſs mein Auge durch das häufige Beobachten eine auſserordentliche Sicherheit im Bestimmen der Positionen erlangt hat.

liche Färbung der Krystalllinse ersetzt werde[1]). Der erste Theil dieser Annahme würde die Vermuthung ausdrücken, dafs unsere Netzhaut für die Schwingungen des gelben Lichtes leichter erregbar wäre, gewissermafsen mit ihnen mehr harmoniere als mit den Schwingungen von gröfserer oder geringerer Wellenlänge.

Dieser Melloni'schen Hypothese stellte Brücke eine Reihe genauer Untersuchungen gegenüber. Er vermuthete, dafs die Medien des Auges den Strahlen von grofser Wellenlänge den Durchgang nicht gestatten, dafs also auch eine Erregung der Netzhaut durch dieselben gar nicht stattfinden könne. Um diese Vermuthung zu bestätigen, benutzte er eine Argand'sche Lampe als leuchtende Wärmequelle, während dieselbe Lampe, mit einem schwarzen Eisenblechcylinder verdeckt, die dunkle Wärmequelle abgab. Die Beobachtung ergab bei 40 bis 50° Ablenkung der Galvanometernadeln während die helle Quelle direct die Thermosäule bestrahlte, nur 8 bis 9° Ablenkung bei Zwischenstellung der Cornea. Bei Zwischenstellung der Krystalllinse reducirte sich die Ablenkung auf $1\frac{1}{2}$°. Bei gleichzeitiger Zwischenstellung beider Körper war eine Wärmewirkung gar nicht wahrzunehmen. Wurde der dunkle Cylinder um die Flamme der Lampe gestellt, so zeigte das Galvanometer gar keine Ablenkung, weder wenn die Krystalllinse, noch wenn die Cornea in den Weg der Wärmestrahlen eingeschaltet wurde.[2])

Brücke hat später diese Versuche auf eine andere Weise wiederholt, indem er eine dioptrische Combination von Glaskörper, Linse und Cornea in den Gang eines Bündels Sonnenstrahlen stellte. Die Ablenkung der Galvanometernadeln betrug in diesem Fall 26 bis 30°, waren aber beide Seiten der Combination berufst, so war die Wirkung auf die Thermosäule gleich Null.[3])

Im Jahre 1850 veröffentlichte A. Cima im Augustheft

1) Pogg. Ann. Bd. 56, S. 574 u. f.
2) Pogg. Ann. Bd. 65, S. 598.
3) Pogg. Ann. Bd. 69, S. 551.

des Journals *Il nuovo Cimento* eine Untersuchung über d
Durchstrahlbarkeit der Medien des Auges für Wärme u
fand, dafs von 100 auffallenden Wärmestrahlen einer L
katelli'schen Lampe nur 9 die drei von Brücke co
binirten Medien durchdrangen. Auf die dunklen Strahl
auf die es bei der oben aufgeworfenen Frage hauptsä
lich ankommt, hat Cima keine Rücksicht genommen.

Tyndall nahm die Untersuchungen wieder im Jal
1859 auf. Die von ihm gewonnenen Resultate stimmen
Allgemeinen mit den von Brücke veröffentlichten übere
Eine genaue Beschreibung der Tyndall'schen Versuc
über diesen Gegenstand ist nicht bekannt geworden. Et
lich veröffentlichte Janssen Beobachtungen über die W
meabsorption in den Medien des Auges. Als Wärmeque
diente ihm eine Moderateurlampe; ungefähr 8 Strahlen v
100 auffallenden gingen durch das Auge hindurch, dess
Medien zum Theil einzeln untersucht wurden. Um
Thermochrose der einzelnen Theile des Auges zu besti
men, verglich Janssen die Diathermanität derselben
der Diathermanität des Wassers bei Anwendung versch
dener Wärmequellen. Es zeigte sich bei diesen Versuch
eine vollständige Uebereinstimmung in der Absorptio
kraft einer Schicht Wasser (zwischen Glasplättchen) u
einer gleich dicken Schicht irgend eines das Auge zusa
mensetzenden Mediums [1]). Da nun Melloni gezeigt h
dafs die dunkle Wärme Wasser zu durchdringen vermag
so würde aus den letzgenannten Beobachtungen hervorg
hen, dafs dunkle Wärmestrahlen bis zur Netzhaut des A
ges gelangen können. Die Wärme aber, welche in d
leuchtenden Strahlen auftritt, müfste nach dem Gesetz v
Masson und Jamin, dafs vollkommen durchsichtige K
per in gleicher Weise alle leuchtenden Wärmezonen d
Spectrums hindurchlassen [3]), von der Absorption, welc
in dem Innern des Auges stattfindet, nicht betroffen w

1) *Ann. de chim. et de ph. t.* 60, *p.* 71.
2) Pogg. Ann. Bd. 24, S. 645.
3) *C. R. t.* 31, p. 14.

den; vorausgesetzt, dafs die Medien des Auges vollkommen klar sind. Der gröfste Theil der vom Auge absorbirten Wärmestrahlen sind also dunkle.

Zu ähnlichen Resultaten wie Janssen bin auch ich auf einem andern Wege gelangt und zwar bei Benutzung der Sonnenwärme.

Ein Bündel Sonnenstrahlen wurde in ein dunkles Zimmer reflectirt, dann durch ein Prisma zerlegt, damit die Zonen von verschiedener Wellenlänge einzeln auf ihre Durchgangsfähigkeit durch die Medien des Auges geprüft werden konnten. Die Aufstellung der einzelnen Apparate war eine ähnliche, wie sie in diesen Annalen Bd. 101, S. 47 beschrieben worden ist. Die bekannte Eigenschaft des Steinsalzes, für *alle* Wärmefarben die gröfste Diathermanität zu besitzen, läfst es als nothwendig erscheinen, dafs man sich bei der Zerlegung der Sonnenstrahlen eines Steinsalzprismas bediene, sobald es sich darum handelt mit einer möglichst grofsen Menge dunkler Wärmestrahlen zu experimentiren. In der That ergiebt der directe Vergleich der Spectren eines Flintglas- und eines Steinsalzprismas zwar vollkommen gleiche Wärmeintensitäten in den hellen Zonen der durch beide Prismen hervorgebrachten Spectren, aber eine zu Gunsten des Steinsalzprismas sprechende Vermehrung der Wärmemenge in den dunkelen Zonen, wie ich an einem anderen Orte gezeigt habe [1]). Indessen ist die Absorption der dunkelen Wärme in der durch Nebelbläschen stets getrübten Atmosphäre unserer Breitengrade so grofs, dafs die Unterschiede zwischen der Wärmemenge der einzelnen dunkelen Zonen nicht in dem Maafse hervortreten, wie man nach Melloni's Untersuchungen, die unter günstigeren atmosphärischen Verhältnissen angestellt werden konnten, hätte erwarten sollen. Ich habe bei einem vollkommen wasserhellen Steinsalzprisma bei anscheinend vollständig klarem Himmel nie über die sechste dunkle Zone hinaus eine Wärmewirkung nachzuweisen vermocht, d. h.

1) Programm des Berlinischen Gymnasiums zum grauen Kloster. Ostern 1858.

nie in einer gröfseren Entfernung von der rothen Gränze des Spectrums, als die Ausdehnung des sichtbaren Spectrums beträgt. Das Maximum aber der Wärmewirkung bei Anwendung eines Steinsalzprismas findet sich in der ersten dunkeln Zone, während das Maximum bei Benutzung eines Flintglasprismas im Roth auftritt.

Beim Beginn dieser Untersuchungen über die Durchstrahlbarkeit der einzelnen Medien des Auges lagen nur die von Brücke gewonnenen Resultate vor, und diese veranlafsten mich, um die jedenfalls geringe Quantität dunkler Wärme nachweisen zu können, welche die Medien des Auges durchdringt, alle Glashüllen zu vermeiden. Es wurden deshalb die feuchten Theile des inneren Auges zwischen zwei wasserhelle Steinsalzplatten gegossen und nun die einzelnen Zonen des Wärmespectrums, das durch ein Steinsalzprisma hervorgerufen war, untersucht. Das Spectrum blieb dann nur während der Dauer einer kurzen Versuchsreihe auf dem Schirm der Thermosäule so klar, dafs es benutzt werden konnte, denn die Flüssigkeit in dem Troge mit Steinsalzwänden löste bald einen Theil des Steinsalzes auf, wodurch unregelmäfsige Refractionen hervorgerufen wurden. So waren die Platten immer nur für *eine* Versuchsreihe zu benutzen. Aber auch das Steinsalzprisma selbst zeigte bald, obgleich es fast vor jeder Versuchsreihe neu polirt wurde, eine weniger scharfe Brechung, als zur genauen Anstellung der Versuche nöthig war.

Die zu untersuchenden Theile des Auges wurden stets von dem Auge eines frisch geschlachteten Ochsen genommen. Durch einen äquatorialen Schnitt wurde das von allen Muskeln befreite Auge getheilt; die Glasfeuchtigkeit läfst sich dann leicht von jeder Trübung durch das Pigment frei halten. Der obere Theil der Sclerotica mit der Hornhaut wurde dann vom Pigment gereinigt und ausgespannt. Es zeigte sich aber bald, dafs dieses Ausspannen nicht eine hinreichend glatte Fläche gewährte um jenseit derselben ein scharfes Bild des Spectrums zu erhalten. Daher wurde später zur Aufstellung der *cornea* ein kleiner Metallcylinder

angewendet, welcher, auf der einen Seite durch eine durchsichtige Platte geschlossen, auf der andern Seite kugelförmig gewölbt war. Diese kugelförmige Wölbung war in der Mitte länglich ausgeschnitten. Auf die Wölbung wurde die Hornhaut aufgebunden. Der Cylinder selbst trug seitlich ein Rohr, das mittelst eines Gummirohrs mit einer mit Luft gefüllten Blase verbunden war. So konnte die Hornhaut stets gespannt erhalten werden und die einzelnen Zonen strahlten deutlich begränzt durch dieselbe hindurch.

Die wäfsrige Feuchtigkeit mufste durch einen Stich in die Hornhaut des frischen Auges gewonnen werden, weil dieselbe, sobald sie nach dem Abheben der Krystalllinse von innen herausgegossen wurde, stets eine kleine Trübung, durch das verletzte Pigment hervorgerufen, zeigte.

Die Krystalllinse endlich wurde nicht in ihrem natürlichen Zustand benutzt, wegen der Schwierigkeit der Bestimmung des Fokus für die dunkeln Strahlen. Die Versuche mit der Krystalllinse wurden nicht bei Anwendung des Steinsalzprismas angestellt, sondern erst später, als das Steinsalzprisma durch ein Flintglasprisma ersetzt war, wo dann die Linse zwischen zwei Glasplatten so gepreſst wurde, dafs die Substanz derselben eine Dicke von 2^{mm} einnahm.

Die ersten im Sommer 1859 angestellten Versuche schliefsen jede Benutzung von Glas aus. Steinsalzprismen und Steinsalzplatten waren die einzigen Körper, welche aufser den Medien des Auges selbst von den Wärmestrahlen durchdrungen wurden.

Das benutzte Spiegelgalvanometer gab in der rothen Zone Ausschläge, welche zwischen 6 und 11 Theilstrichen der benutzten Scale schwankten. Da aber hier nicht die Absicht vorliegt, die Menge der von jedem Medium des Auges absorbirten Wärme zu finden, sondern nur die Verhältnisse, in welchen die verschiedenen Wärmefarben das betreffende Medium durchstrahlen, so ist für die durch irgend eins der Medien strahlende Menge des rothen Strahlenbündels die Zahl 10 gewählt, und die Ausschläge, somit

die Wärmemengen [1]) sind auf ein und dieselbe Einheit reducirt.

Wegen der geringeren dispergirenden Kraft des Steinsalzprismas gegen das bei früheren Versuchen benutzte Flintglasprisma wurden bei den ersten Versuchen über die Diathermansie der Hornhaut je zwei Zonen zusammengefafst, um ihre erwärmende Wirkung auf die Thermosäule auszuüben. Es ergaben sich folgende Verhältnisse für die durchstrahlenden Wärmemengen der verschiedenen Zonen.

Zone Violett und Indigo	0,9
» Blau und Grün	3,6
» Gelb und Roth	10,0
erste und zweite dunkle Zone	3,7
dritte und vierte dunkle Zone	0,8

Für den *humor aqueus*, der sich in einer Schicht von etwa 4^{mm} Dicke zwischen zwei wasserhellen Steinsalzplatten befand, war das Verhältnifs der Wärmemenge in den leuchtenden Zonen, nachdem sie den Zwischensatz durchdrungen hatten, wenig verschieden von dem, welches früher für Wasser angegeben worden ist, bei einer Wasserschicht von etwa 60^{mm} Dicke, für die dunkelen Zonen war es im Mittel aus 3 Beobachtungsreihen:

rothe Zone	10,0
erste dunkle Zone	7,1
zweite dunkle Zone	2,6

Der *humor vitreus* endlich liefs bei einer gleichen Dicke wie der *humor aqueus* etwa in demselben Verhältnifs mit dieser die Wärme der verschiedenen Zonen hindurch.

Es schien somit durch diese Versuche erwiesen, dafs, wenn auch in sehr geringem Grade, die nicht leuchtenden Wärmestrahlen im Stande wären, die Medien des Auges zu durchdringen. Da aber wegen der geringen Schärfe der Zonengränzen bei Benutzung von Steinsalz als Prisma und als Trogwand die verzeichneten Versuche nicht die genügende Sicherheit eines untrüglichen Resultates bieten, so beschlofs ich, das Steinsalz durch Glas zu ersetzen. Es ist

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 526.

klar, dafs nach Einführung des Glases eine geringere Menge von dunkelen Wärmestrahlen zu den Medien des Auges gelangen, wenn aber in diesem Falle doch noch eine wahrnehmbare Menge die Medien durchdringt, so ist ausgemacht, dafs das Auge nicht adiatherman für die dunkeln Strahlen seyn kann [1]).

Das sichtbare Spectrum hatte bei den folgenden Untersuchungen eine Ausdehnung von 18^{mm}. Der Schirm, welcher nur jedesmal *eine* Zone des Spectrums auf die Thermosäule fallen liefs, die anderen Zonen aber aufhielt, hatte einen Spalt von solcher Breite, dafs die Thermosäule selbst von einer 3^{mm} breiten Zone beschienen wurde. Durch seitliche Fortbewegung des Schirmes und der Thermosäule konnten die verschiedenen Zonen der Untersuchung unterworfen werden.

Bei Einstellung der Hornhaut in die von dem Prisma ausgehenden Strahlen ergaben sich als Mittel aus sechs Versuchsreihen folgende Werthe für die durchgehende Wärmemenge:

Violett	1,0	erste dunkle Zone	8,0
Indigo	2,3	zweite » »	6,2
Blau	3,7	dritte » »	1,9
Grün	7,3		
Gelb	15,2		
Roth	10,0		

Der *humor aqueus* befand sich bei der Untersuchung in einem innen geschwärzten Messinggefäfs mit 2 parallelen Glaswänden von 8^{mm} inneren Abstand. Der relativ bessere Durchgang der gelben Strahlen, der bei der Hornhaut so entschieden hervortrat, zeigte sich hier nicht. Die hellen

1) Volpicelli bemerkt in einer seiner Abhandlungen über strahlende Wärme, (*Atti de' nuovi Lincei V, p.* 145) dafs er das Steinsalz weniger diatherman für Sonnenwärme gefunden habe, als Flintglas. Nach vergleichenden Versuchen, die ich angestellt und in dem oben angeführten Programm veröffentlicht habe, ist dieſs nicht der Fall, aber der Verlust im Flintglase ist doch nicht gleich zu setzen dem von Melloni für irdische Wärmequellen beobachteten. Melloni giebt für das Verhältnifs der durch Steinsalz und Flintglas strahlenden Wärme die Zahlen 100 und 69,64 (Pogg. Ann. 35, S. 291).

Strahlen durchliefen die wäfsrige Feuchtigkeit in Verhältnissen, die den bei der Durchstrahlung des Wassers beobachteten gleich waren. Für die dunklen Zonen ergab sich als Mittel aus 2 Beobachtungsreihen:

rothe Zone	10,0
erste dunkele Zone	9,1
zweite dunkele Zone	4,4
dritte dunkele Zone	1,2

Die Krystalllinse wurde zwischen 2 Glasplatten gepreſst, so daſs sie ihre Form verändernd in einer pararallelen 2‴ dicken Schicht zwischen beiden Glasplatten sich befand. Die Linse erleidet sehr bald eine Trübung, wenn nur einige Stunden nach dem Tode des Thieres verflossen sind. Deshalb wurden mit möglichster Schnelligkeit von eben geschlachteten Thieren die Krystalllinsen der Untersuchung unterworfen. Bei der Linse zeigte sich wie bei der Hornhaut, wenn auch nicht in gleichem Maafse, eine verhältnifsmäfsig bessere Durchgangsfähigkeit der in der gelben Zone enthaltenen Wärme, als sie früher beim Wasser beobachtet war. Es ist aber diese Erscheinung nicht so aufzufassen, daſs das gelbe Wärmebündel leichter die Krystalllinse zu durchdringen vermöge als etwa den *humor aqueus*, sondern von rothen Strahlen werden mehr absorbirt, und dadurch steigen die Verhältnifszahlen für die gelbe Zone. Wenn also für die rothe Zone die Zahl 10 als diejenige beibehalten wird, welche die Quantität der die Linse durchdringenden Strahlen dieser Zone ausdrückt, so müssen auch die Zahlen, welche die durchdringende Wärmemenge der übrigen Zonen angeben, verhältnifsmäfsig gröfser seyn, als wir sie beim Wasser kennen gelernt haben. So zeigte es auch das Mittel aus 3 Versuchsreihen:

grüne Zone	5,1
gelbe Zone	9,9
rothe Zone	10,0
erste dunkele Zone	8,9
zweite dunkele Zone	7,3
dritte dunkele Zone	3,2

in der vierten dunkelen Zone war bei *einer* Versuchsreihe noch eine Spur von Wärme wahrzunehmen.

Die letzten Reihen von Untersuchungen bezogen sich auf den *humor vitreus*. Es wurde ein dem beim *humor aqueus* benutzten gleicher Trog angewendet. Als Mittel von 4 Beobachtungsreihen ergaben sich für das Verhältnifs der durchgehenden Wärmemenge folgende Werthe:

grüne Zone	4,2
gelbe Zone	7,6
rothe Zone	10,0
erste dunkele Zone	9,2
zweite dunkele Zone	6,7
dritte dunkele Zone	2,9
vierte dunkele Zone	0,5

Nach diesen Resultaten erscheint die Absorptionskraft der verschiedenen Medien des Auges der des Wassers sehr ähnlich, nur die Hornhaut und die Krystalllinse scheinen von den rothen Strahlen eine gröfsere Menge zu absorbiren als das Wasser. Wir sind dann aber beim Festhalten an der Identitätstheorie für Licht und Wärme gezwungen, den Grund der Unsichtbarkeit derjenigen Wärmestrahlen, welche eine geringere Brechbarkeit als die rothen Strahlen besitzen, in der Natur der Netzhaut zu suchen, also auf eine der Melloni'schen Vorstellung ähnliche zurückzugehen: Dafs unser Sehnerv die langsamen Schwingungen der dunkeln Strahlen nicht wiederzugeben vermag.

Es sey mir gestattet hier noch auf eine grofse Schwierigkeit aufmerksam zu machen, welche die Genauigkeit der Resultate bei Versuchen mit den dunkeln Strahlen der Sonne schmälert. Wenn auch die atmosphärische Luft nur wenig absorbirend auf die strahlende Wärme einwirkt und auch mit Wasserdampf gesättigte Luft eine gleiche Diathermanität besitzt wie trockene [1]), so befinden sich in unserer Atmosphäre doch so viele Nebelbläschen und fein ver-

1) Magnus, Pogg. Ann. Bd. 112, S. 540. Nach Tyndall's Untersuchungen, Pogg. Ann. Bd. 113, S. 40, absorbirt mit Wasserdampf gesättigte Luft einen Theil der Wärme. Tyndall, Pogg. Ann. Bd. 114, S. 632; Magnus ebendaselbst S. 635.

theilte feste Körper, dafs eine grofse Menge der Wärmestrahlen der Sonne, sey es durch Absorption oder durch Reflexion, verloren geht. Bei anscheinend klarem Himmel ist daher die Vertheilung der Wärme in den verschiedenen Spectralzonen eine sehr verschiedene. Es mögen hier nur zwei Beobachtungsreihen folgen, die günstigste und ungünstigste unter vielen, welche die Wärme der Spectralzonen bei Anwendung eines Steinsalzprismas bestimmen sollten, und die beide bei anscheinend klarem Himmel erhalten wurden:

	am 12. August	am 21 August
rothe Zone	10,00	10,00
erste dunkle Zone	8,94	13,00
zweite dunkle Zone	1,11	8,95
dritte dunkle Zone	0,26	4,86
vierte dunkle Zone		1,36
fünfte dunkle Zone		0,73
sechste dunkle Zone		0,07

Die Ausschläge in der rothen Zone betrugen hierbei etwa 35 Theilstriche der Scala. Man sieht hieraus, dafs anscheinend klare Tage wie der 12. August zu Versuchen mit dunkeler Sonnenwärme zuweilen gar nicht zu benutzen sind. An zwei Tagen habe ich freilich nur eine so starke Absorption der dunkelen Strahlen gefunden, dafs die Absorption in der ersten dunklen Zone gröfser war als im Roth. Es mufs also jeder Versuchsreihe, die jenen oben besprochenen ähnlich ist, eine Prüfung der Sonnenwärme, die bis zur Erdoberfläche gelangt, ohne absorbirenden Zwischensatz, vorangehen. Bei dieser Prüfung zeigte sich noch eine den Vergleich der Resultate erschwerende Erscheinung: die Wärme in der ersten dunkelen Zone nahm im Vergleich zur Wärme im Roth ab mit dem Sinken der Sonne, wenn auch die äufsere Erscheinung des Himmels keine Aenderung erkennen liefs. So ergab der Versuch an einem sehr klaren Tage in der ersten dunkelen Zone für etwa 1 Stunde aus einander liegende Beobachtungszeiten:

13,00, 12,66, 11,78, 11,60;

wenn die Quantität der in der rothen Zone enthaltenen Wärme (die unmittelbar von jeder der verzeichneten Beobachtungen von Neuem bestimmt wurde) durch 10,00 dargestellt wird.

An anderen Tagen zeigte sich Aehnliches. Mit der Dicke der von der Sonne durchstrahlten Schicht unserer Atmosphäre nimmt folglich an demselben Tage, also unter übrigens gleichen Umständen, der Verlust an dunkeln, die hellen Strahlen begleitenden Wärmestrahlen zu. Es ist aber daraus nicht der allgemeine Schluſs zu ziehen, daſs mit der Dicke der durchstrahlten atmosphärischen Schicht die Quantität der dunkeln Strahlen stets abnehme. Das Verhältniſs der Wärmemengen in der ersten dunkelen Zone und im Roth war im Mittel aus allen Beobachtungsreihen eines Jahres:

im Juli	10,64 : 10,00
in der ersten Hälfte des August	10,74 : 10,00
in der zweiten Hälfte des August	12,87 : 10,00
im September	13,59 : 10,00

Die zunehmende Dicke der durchstrahlten Schicht atmosphärischer Luft für sich allein ist also nicht der Grund der oben beobachteten Abnahme der dunkeln Wärmestrahlen, es müssen zufällige Bestandtheile der Atmosphäre, Nebelbläschen oder fein vertheilte feste Körper, diesen störenden Einfluſs ausüben, sey es durch Absorption oder durch Reflexion.

Wir wissen aus Melloni's Untersuchungen und denen vieler anderer Physiker, daſs die Wärme, wenn sie eine Schicht einer gewissen diathermanen Substanz durchdrungen hat, mit um so geringerem Verlust eine zweite Schicht derselben Substanz durchdringt, je dicker die erste war. Wären daher in der Luft schwebende Nebelbläschen der Grund der verschieden absorbirenden Kraft der Atmosphäre, so müſste zu Mittag von einer Schicht Wasser weniger dunkele Wärme absorbirt werden, als zu einer späteren Tageszeit, wo die Sonnenstrahlen eine gröſsere Schicht Nebelbläschen durchstrahlt haben, als zu Mittag. Das Verhältniſs der auf

die Wasserschicht fallenden und durch sie hindurchgehenden Wärmemengen, welche der ersten dunkeln Zone angehören, müfste also vom Mittag zum Abend der Einheit sich nähern.

Dieser Folgerung widersprechen aber Versuche von Melloni[1]) und Volpicelli[2]). Beide Physiker haben gefunden, dafs eine zwischen 2 Glasplatten eingeschlossene Wasserschicht die Intensität der durchdrungenen Wärmestrahlen vom Mittag zum Abend vermindert. Sie benutzten die vom Heliostatenspiegel reflectirte ungebrochene Wärme. Um diese Versuche auch auf gebrochene Wärmestrahlen auszudehnen, benutzte ich das Steinsalzprisma, wandte ferner ein Gefäfs mit parallelen Steinsalzwänden an, und füllte es mit concentrirter Kochsalzlösung. Die Wände des Gefäfses hatten 6^{mm} inneren Abstand. Durch die so hergestellte Wasserschicht gingen zu Mittag und um 4 Uhr die Strahlen der hellen Zonen in gleicher Weise hindurch, und auch für die Strahlen der dunkeln Zonen lagen die Unterschiede innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler. Die von Melloni und Volpicelli beobachtete Intensitätsabnahme der durchgedrungenen Strahlen ist bei diesen Versuchen nicht erkennbar, zum Theil wohl darum, weil die Unterschiede in der Dicke der durchstrahlten atmosphärischen Schicht nicht so grofs waren, als bei den Versuchen der genannten Physiker. Indessen sind auch die in der klaren Atmosphäre Italiens angestellten Beobachtungen mit den in unsern Breitegraden angestellten nicht ohne Weiteres zu vergleichen; so fand Melloni das Maximum der Wärme in dem Spectrum eines Steinsalzprismas so weit vom rothen Ende entfernt, dafs der Abstand zwischen ihm und dem Roth ebenso grofs war, als der Abstand zwischen dem Roth und dem Violett[3]), während bei meinen Beobachtungen das Maximum nie über die erste dunkele Zone hinausging.

Bleibt so die Frage, welche Wirkung die Wassertheil-

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 496.
2) C. R. Bd. 35, S. 953.
3) Pogg Ann. Bd. 28, S. 377.

chen der Atmosphäre auf die hindurchdringenden Wärmestrahlen haben, unentschieden, so ist es dagegen nicht zu bezweifeln, dafs kleine feste in der Atmosphäre schwimmende Theilchen einen grofsen Einflufs auf die die ganze Atmosphäre durchdringenden Wärmestrahlen ausüben. Eine dünne Rauchwolke, die kaum den Glanz der Sonnenstrahlen verminderte, bewirkte, als zufällig die Sonnenstrahlen, ehe sie den Heliostatenspiegel trafen, sie durchstrahlten, dafs *gar keine* Wärme in den dunkeln Zonen des Spectrums wahrnehmbar war.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dafs es nicht möglich ist, quantitativ vergleichbare sichere Resultate über die Durchgangsfähigkeit der dunkeln Spectralzonen zu erhalten, wenn man die Sonne in unseren Breitegraden, und besonders auch in einer belebten Stadt, als Wärmequelle wählt. Die oben angegebenen Versuche beanspruchen aber auch nicht ein bestimmtes Verhältnifs für die Quantitäten der durch die verschiedenen Medien des Auges gehenden dunkeln Wärmestrahlen zu finden, sondern es sollte nur gezeigt werden, das eine durch unsere Thermoskope nachweisbare Menge dunkeler Strahlen bis zur Netzhaut zu gelangen vermag.

V. *Ueber die Diglycolsäure (Paraäpfelsäure); von W. Heintz.*

In meiner Arbeit über zwei neue Reihen organischer Säuren [1]) erwähnte ich S. 475 der Entdeckung einer Säure, welche mit der Aepfelsäure isomer ist, und deren Baryt, und saures Ammoniaksalz ich dahin einer näheren Untersuchung unterworfen hatte. Das Hydrat der Säure konnte ich noch nicht darstellen, weil mir nach den angestellten Versuchen das Material ausgegangen war. Seitdem habe ich mich vielfach mit der Bildungsweise dieser Paraäpfelsäure beschäftigt und namentlich nachzuweisen gesucht, dafs dieselbe nach der Gleichung $C^4H^2ClNaO^2 + C^2H^3NaO^3 + NaHO = ClNa + C^4H^4Na^2O^5 + H^2O$ gebildet werde, indem ich der Ansicht nachging, dafs sie das Radical Glycolyl zweimal enthalte und also Diglycolsäure genannt werden könne.

Längst schon war ich mit diesen Versuchen beschäftigt, als mir Wurtz seine Abhandlung: *Transformation du gaz oléfiant en acides organiques complexes* [2]) übermittelte, wonach er dieselbe Säure auf andere Weise erhalten zu haben scheint. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diglycol, einem Körper, der das Radical Aethylenyl zweimal enthält, und dessen Formel Wurtz $\left.\begin{matrix}(C^2H^4)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$ schreibt, dem aber nach Wislicenus Schreibweise die Formel $\left.\begin{matrix}C^2H^4\\C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}O\left\}\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\right\}O$ zukommen würde, erhielt Wurtz eine Säure, deren Kalk, Silber und saures Kalisalz und deren Hydrat er näher untersucht hat, und der er nach den Analysen dieser Verbindungen die Formel $\left.\begin{matrix}(C^2H^2O)^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^3$

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 301 und 470.*
2) Auch *Comptes rendus* T. 51, *p.* 162.

rtheilt, die nach Wislicenus Schreibweise in die Formel $\left.\begin{matrix}C^2H^2O\\C^2H^2O\\H\end{matrix}\right\}O\left\}\begin{matrix}O\\\\H\end{matrix}\right\}O$ umgewandelt werden mufs. Diese Sub-

tanz ist also Diglycolsäure. Sie ist isomer mit der Aepfelsäure und also mit der von mir etwas früher entdeckten Paraäpfelsäure gleich zusammengesetzt. Wurtz vermuthet, dafs sie mit der letzteren identisch seyn möchte.

Diese Vermuthung hat sich durch die Versuche, welche ich mit der Paraäpfelsäure angestellt habe, vollkommen bestätigt. Schon im Sommer 1860 hatte ich das Hydrat derselben dargestellt und mich davon überzeugt, dafs diese Säure sehr leicht in grofsen Krystallen anschiefst, die vollständig farblos und wasserhell sind, an der Luft liegend aber bald weifs und undurchsichtig werden, ohne zu zerfallen. Dieselbe schmilzt schon unter 150° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, kocht dann ziemlich lange ohne sich zu färben. Bei 190° stöfst sie ohne zu kochen Dämpfe aus. Die Krystalle der Säure hatten in der Form grofse Aehnlichkeit mit denen der Säure, welche mir Wurtz im Herbst 1860 in Karlsruhe zu zeigen die Freundlichkeit hatte. Ich habe indessen eine Reihe von Salzen der Paraäpfelsäure untersucht, darunter auch das saure Kali- und namentlich das Kalksalz, welche, wie auch das Hydrat der Säure in ihren Eigenschaften wie in ihrer Zusammensetzung, so vollkommen mit denen der von Wurtz dargestellten Körper übereinkommen, dafs an der Identität der auf so verschiedenem Wege gewonnenen Säuren nicht mehr gezweifelt werden kann. Deshalb habe ich nun auch den Namen Paraäpfelsäure aufgegeben und den von Wurtz gegebenen, die Constitution der Verbindung andeutenden, Diglycolsäure, vorgezogen.

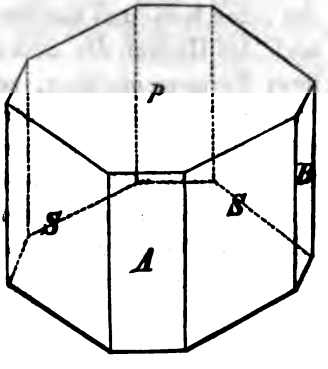
Diglycolsäurehydrat.

Wird saures diglycolsaures Ammoniak, dessen Darstellung ich schon in meinem früheren Aufsatz ausführlich be-

schrieben habe, in wässeriger Lösung genau mit Ammoniak neutralisirt, und zu der kochenden Flüssigkeit eine ebenfalls kochende Lösung von essigsaurem Bleioxyd gebracht, so bleibt die Mischung oft zuerst klar, setzt aber allmählich ein weifses Salz ab, das in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

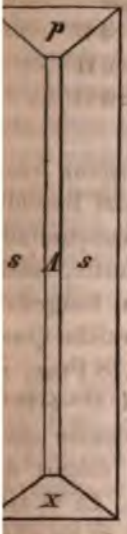
Aus diesem Bleisalze wird das Diglycolsäurehydrat leicht mit Hülfe von Schwefelwasserstoff abgeschieden. Dampft man die von Schwefelblei irte Lösung ein, so scheidet sich bei hinreichender Co ntration das Diglycolsäurehydrat in schönen, grofsen, osen Krystallen aus.

Diese Krystalle sind gerade rhombische Prismen. Ich habe jedoch davon zwei Formen beobachtet. Bei der einen war die schiefe Endfläche auf ine stumpfe (S), bei der anderen auf eine scharfe Säule (s) gerade aufgesetzt. Erstere Form habe ich nur einmal erhalten, und vermag ich nicht anzugeben, welche Umstände die Bildung derselben bedingen. Aufser den Flächen des rhombischen Prismas fanden sich auch die Abstumpfungsflächen der stumpfen wie der scharfen Seitenkante. Beistehende Zeichnung stellt die Form derselben dar. Die bei der Messung der Winkel gefundenen Werthe sind:



$A : p = 125°$
$B : p = 90°$
$S : p = 118° 30'$
$S : S = 113°$
$B : S = 123° 30'$
$A : S = 146° 30'$

Während die Krystalle dieser Form stets nur sehr kurze Prismen darstellten, war die andere Form bedeutend gestreckter. Hier fand sich auch stets die hintere Endhälfte vor, die ich bei jenen Krystallen nicht beobachtet habe. Die zweite Form erscheint, wie nachstehende Zeichnung darstellt. Die Messungen der Winkel haben Folgendes ergeben:



$A : p = 124° 30' - 125°$
$s : s = 74°$
$A : s = 127°$
$A : x = 125° 30' - 125°$
$p : x = 110°$ (109° 40′ — 110° 30′)

Diese Messungen scheinen nachzuweisen, dafs die Krystalle als rhombische zu betrachten seyen, weil die Flächen p und x mit der Hauptaxe denselben Winkel bilden. Indessen der Umstand, dafs stets die eine der beiden Flächen glänzend, die andere matter erschien, und dafs bei der anderen Form, die, wie wir gleich sehen werden, leicht auf diese zurückgeführt werden kann, nur die eine Fläche vorkam, scheinen zu genügen, die Krystalle als klino-rhombische zu bezeichnen. Dafs aber die Kry-
lle genau demselben System angehören, folgt einmal dar-
s, dafs die schiefe Endfläche in beiden Fällen auf die
iche A unter demselben Winkel gerade aufgesetzt ist und
nn daraus, dafs die Tangenten der halben Winkel, wel-
e die Flächen des rhombischen Prismas mit einander bil-
n, in dem Verhältnifs von 1 : 2 stehen, d. h. also bei
icher Klinodiagonale in beiden Formen verhält sich die
thodiagonale wie 1 : 2

$$\text{tang } \tfrac{1}{2}\, 113° = 1{,}5108$$
$$\text{tang } \tfrac{1}{2}\, 74° = 0{,}7536.$$

Sind diese Krystalle der Luft ausgesetzt, so werden sie
ifs und undurchsichtig, wobei sie an Gewicht verlieren.
der Hitze verhalten sie sich ganz, wie Wurtz von sei-
Krystallen angiebt.

Die Analyse der Säure führte mich zu derselben For-
, welche Wurtz für das Hydrat der Diglycolsäure auf-
tellt hat. Die gefundenen Zahlen sind folgende:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	35,82	35,67	35,82 = 4 C
Wasserstoff	4,60	4,61	4,48 = 6 H
Sauerstoff	69,58	59,72	59,70 = 5 O
	100	100	100.

Die zu der ersten Analyse verwendete Substanz besafs die zuerst, die zur zweiten benutzte die zuletzt beschriebene Form. Dessenungeachtet war die Zusammensetzung dieselbe, was allerdings vorausgesetzt werden durfte, sobald die Identität des Krystallsystems beider Formen festgestellt war. Der Wassergehalt beträgt ein Molecül, welche Quantität 11,84 Proc. erfordert. Im Mittel sind 11,78 Proc. gefunden worden, demnach drückt die Formel $C^4H^6O^5 + H^2O$ die Zusammensetzung der Krystalle der Diglycolsäure aus.

Die Dyglycolsäure ist farb- und geruchlos, reagirt und schmeckt stark sauer, den Fruchtsäuren ähnlich. In Wasser und Alkohol löst sie sich leicht auf. In Aether ist sie ebenfalls, doch schwieriger löslich. Die concentrirte wässerige Lösung wirkt nicht drehend auf die Polarisationsebene ein. Kalkwasser wird in keiner Weise dadurch gefällt. Strontian- und Barytwasser geben anfänglich damit auch keine Niederschläge. Zuerst setzt sich aber aus diesem, später auch aus jenem ein krystallinischer Absatz ab, der dort unter dem Mikroskop als aus langgestreckten Rechtecken, oder an beiden Enden zugespitzten prismatischen, hier aus kleinen körnigen Krystallen bestehend sich darstellt, deren Form zu complicirt ist, um unter dem Mikroskop erkannt werden zu können. Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium fällen die Säure nicht. Auf Zusatz aber von Ammoniak fällt sehr bald das Baryt-, später das Kalk- und Strontiansalz nieder. Wie schon oben erwähnt schmilzt die Säure unter 150° C., und erstarrt beim Erkalten theils strahlig, theils blättrig krystallinisch. Löst man sie dann in Wasser, so krystallisirt sie aus der Lösung beim freiwilligen Verdunsten derselben unverändert wieder heraus, die Krystalle haben die Form der Diglycolsäure, verwittern an der Luft, geben mit Barytwasser die schwer lösliche

Barytverbindung, genug durch Schmelzen wird die Säure nicht verändert.

Durch salpetersaures Silberoxyd wird die Lösung der Diglycolsäure nicht gefällt, auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber ein weifser Niederschlag, der im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich ist. Diese Lösung verändert sich durch Kochen nicht. Verdampft man das überschüssige Ammoniak in der Kochhitze, so setzt sich das Silbersalz beim Erkalten in Form weifser, feiner, sechsseitiger Täfelchen ab.

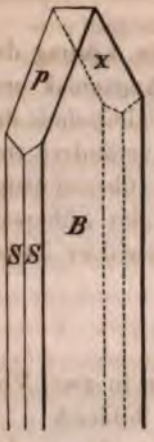
Diglycolsaures Kali.

Mit Kali verbindet sich die Dyglycolsäure in zwei Verhältnissen, ein saures und ein neutrales Salz bildend.

Das saure diglycolsaure Kali ist schon von Wurtz beschrieben worden. Auch ich hatte es, noch ehe mir die Arbeit von Wurtz bekannt geworden war, dargestellt und analysirt. Die Methode der Darstellung war die von Wurtz angewendete. Es wurde nämlich von zwei gleichen Mengen der Säure die eine mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt und nun die andere Hälfte hinzugethan. Es schieden sich schwer lösliche Krystallchen aus, die durch Umkrystallisiren in ziemlicher Gröfse erhalten werden konnten.

Oft erscheinen dieselben trübe. Dessenungeachtet ist es mir gelungen, ihre Form festzustellen, und die meisten Winkel an denselben zu messen. Diese Messungen wurden noch besonders dadurch erschwert, dafs stets mehrere Krystalle mit einander verwachsen waren.

Sehr häufig wiederholt sich dasselbe Individuum in gleicher Stellung. Oft sind sogar vier solcher Krystalle in der Weise mit einander combinirt, dafs diese Combination das Aussehen einer Backzahnkrone erhält. Sehr häufig vereinigt sich auch eine ganze Reihe solcher Krystalle in derselben Weise. Die Form eines einfachen Krystalls wird durch nachstehende Zeichnung dargestellt. Er bildet ein rhombisches Prisma, dessen scharfe Seitenkante durch eine stark ausgebildete Fläche gerade abgestumpft ist. Es findet sich



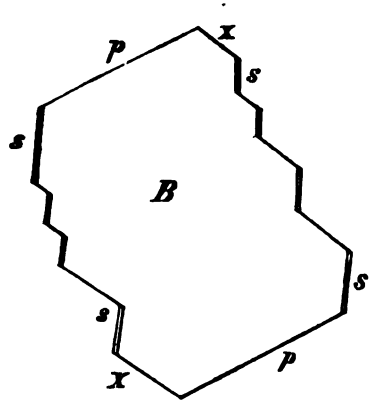
die vordere und die hintere schiefe Endfläche vor. Auch Abstumpfungen der beiden Endecken habe ich beobachtet, aber die von diesen Flächen gebildeten Winkel nicht messen können, weil sie nur sehr wenig ausgebildet waren.

Die Werthe der gemessenen Winkel sind im Mittel folgende:

$S : S = 112° 54'$
$S : p = 121° 37'$
$p : B = 90°$
$x : B = 90°$
$p : x = 118° 30'$
$B : S = 123° 36'$

Unter dem Mikroskope wurde noch der Winkel gemessen, den die Fläche p mit der stumpfen Seitenkante des Prismas bildet. Er fand sich nahe gleich 129°. Aus den Winkeln, die die Prismenflächen mit einander und mit der schiefen Endfläche bilden, läfst dieser Winkel sich auch berechnen, und danach ist er gleich 128° 59'. Daraus folgt, dafs die Fläche x mit der Hauptaxe einen weniger stumpfen Winkel bildet, als die Fläche p.

Die Verwachsung dieser Krystalle ist stets der Art, dafs die einzelnen Individuen, sich in gleicher Stellung wiederholend, entweder parallel der Fläche p oder der Fläche B, die mit einander rechte Winkel bilden, an einander gelegt sind. Sind je zwei solcher Individuen nach der einen Weise verbunden, und combiniren sich diese Combinationen noch auf die andere Weise, so entsteht die backzahnartige Form. Wiederholen sich die Krystalle in gröfserer Zahl neben einander, so geschieht diefs durch Auseinanderlegen parallel der schiefen Endfläche p. Die Krystalle erhalten dann eine Form, die durch nachstehende Zeichnung erläutert wird. Sehr häufig erscheint die Verwachsung noch complicirter. Doch beobachtete ich stets, dafs die entsprechenden Flächen solcher Combinationen parallel waren, also gleichzeitig spiegelten. Die Krystalle sind in der Richtung der Fläche p sehr vollkommen spaltbar.



Das saure diglycolsaure Kali löst sich, wie schon oben erwähnt, in Wasser schwer auf, in Alkohol ist es nicht löslich. Kocht man es mit käuflichem, absoluten Alkohol, und filtrirt, so reagirt die abfiltrirte Flüssigkeit nicht sauer. Läfst man aber die Lösung zur Trockne verdunsten, so bleibt eine kaum sichtbare Spur des Salzes zurück, die aber doch genügt, um einem Tropfen Wasser saure Reaction zu ertheilen. Hiernach darf das Salz gewifs als in wirklich absolutem Alkohol unlöslich betrachtet werden. Die Krystalle dieses Salzes enthalten kein Wasser.

Bei der Analyse, die mit bei 110° C. (I und II) zuletzt bei 130° C. (III und IV) getrockneter Substanz ausgeführt wurde, wobei sie nur äufserst wenig an Gewicht verlor, erhielt ich folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	—	27,83	27,88	4 C
Wasserstoff	—	—	—	2,96	2,91	5 H
Kalium	21,92	22,21	22,77	22,48	22,74	1 K
Sauerstoff	—	—	—	46,73	46,47	5 O
				100	100.	

Hiernach kommt dem Salze die Formel

$$C^4H^4KO^5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C^4H^4O^3 \\ K, H \end{matrix}\right\} O^2 \text{ zu.}$$

Das neutrale diglycolsaure Kali wird gewonnen, wenn man Diglycolsäure oder saures diglycolsaures Kali mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, und die Lösung verdunstet. Es bleibt ein dicker Syrup zurück, der sich über Schwefelsäure mit einer weifsen festen Schicht bedeckt, die aus langen nadelförmigen Krystallen besteht. Bei der geringen Menge der mir

zu Gebote stehenden Substanz gelang es mir nicht, deutliche Krystalle dieses Salzes zu erhalten. An feuchter Luft ist es übrigens zerfliefslich. In Alkohol ist es ganz unlöslich, selbst in der Kochhitze. Löst man es in verdünntem kochenden Alkohol auf, so trübt sich die Lösung beim Erkalten, und nach längerer Zeit setzen sich in der Kälte kleine kurze prismatische Krystalle ab, die von einem Tropfen wässeriger Lösung derselben umgeben sind. Die Menge der sich bildenden Krystalle ist sehr gering.

Diglycolsaures Natron.

Mit dem Natron bildet die Diglycolsäure ebenfalls zwei Salze, ein saures und ein neutrales, die genau so dargestellt werden können, wie das entsprechende Kalisalz.

Das *saure diglycolsaure Natron* krystallisirt in kleinen tafelförmigen Krystallen, deren Form nicht näher bestimmt werden konnte. Sie erscheinen als rechtwinklige Tafeln mit abgestumpften Ecken. Die Kanten waren meist abgerundet und so gaben denn auch die Flächen nicht deutliche Spiegelbilder.

Dieses Salz löst sich im Wasser ziemlich schwer, aber doch leichter als das entsprechende Kalisalz auf. In Alkohol ist es nicht löslich. Es verhält sich dagegen genau wie das saure Kalisalz. Wird es erhitzt, so bläht es sich auf.

Bei der Analyse dieses Salzes, welche mit bei 130° C. getrockneter, gepulverter Substanz ausgeführt ward, wurden folgende Zahlen erhalten:

	I	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	30,53	30,73	4 C
Wasserstoff	—	3,19	3,20	5 H
Natrium	14,66	14,52	14,84	1 Na
Sauerstoff	—	51,76	51,23	5 O
		100.	100.	

Die Formel für dieses Salz, das bei 130° fast gar nicht an Gewicht verliert, das also kein chemisch gebundenes Wasser enthält, ist also $C^4H^5NaO^5$ oder $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\Na, H\end{matrix}\right\}O^2$.

Das *neutrale diglycolsaure Natron* bleibt beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung zunächst als eine syrupartige Flüssigkeit zurück, die, wenn sie über Schwefelsäure sich selbst überlassen bleibt, bald zu einer festen, weifsen, nur wenig krystallinisch erscheinenden Masse gesteht. Es ist mir nicht gelungen Krystalle dieses Salzes zu erhalten. Die mir zu Gebote stehende Menge desselben war zu gering. An der Luft zerfliefst es nicht. Es ist selbst in kochendem Alkohol unlöslich. Löst man es in kochendem verdünnten Alkohol, so trübt sich die Lösung beim Erkalten, und nach längerer Zeit setzt sich eine nur geringe Menge eines feinen Pulvers ab, das unter dem Mikroskop als aus äufserst kleinen, oft concentrisch gruppirten Nädelchen bestehend sich darstellt.

Diglycolsaures Ammoniak.

Auch mit dem Ammoniak liefert die Diglycolsäure zwei Salze, ein neutrales und ein saures.

Das *saure diglycolsaure Ammoniak* ist, wie die sauren Salze des Kalis und Natrons wasserfrei. Es läfst sich leicht dadurch gewinnen, dafs man die freie Säure mit Ammoniak übersättigt und die Lösung kochend eindampft. Zuerst entweicht das überschüssige Ammoniak, nach und nach beginnt aber die Flüssigkeit sauer zu werden, und endlich scheidet die eingedampfte Lösung das Salz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, in Form langer prismatischer Krystalle aus.

Dieses Salz ist, wie die schon in meiner früheren Arbeit[1]) angeführten Analysen beweisen, der Formel $C^4H^5(NH^4)O^5$ oder $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\(NH^4),H\end{matrix}\right\}O^2$ gemäfs zusammengesetzt. 100 Theile Wasser lösen davon 3,08 bis 3,44 Theile auf. In Alkohol ist es nicht löslich. Kochender käuflicher absoluter Alkohol nimmt jedoch so viel davon auf, dafs das Filtrat freilich nur sehr schwach sauer reagirt. Beim Verdunsten dessel-

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 447.

ben bleibt ein deutlicher Rückstand, der einem Tropfen Wasser stark saure Reaction ertheilt.

Die Form der Krystalle gebe ich [1]) als schiefes rhombisches Prisma mit so starker Abstumpfung der schiefen Seitenkanten an, dafs sie ein fast tafelartiges Ansehen annehmen. Die schiefe Endfläche scheint etwa unter einem Winkel von 120° auf die stumpfe Seitenkante gerade aufgesetzt zu seyn. Ich hoffte, die Form dieser Krystalle, sobald mir mehr davon zu Gebote stehen würden, messen zu können. Diese Hoffnung ist jedoch nicht in Erfüllung gegangen. Bis jetzt habe ich nicht so gut ausgebildete Krystalle erhalten können, dafs ihre Winkel mefsbar gewesen wären. Dieses Salz bildet leicht übersättigte Lösungen. Seine concentrirte Lösung dreht die Polarisationsebene nicht.

Wird dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein pulveriger, weifser, selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslicher, in Salpetersäure löslicher, in der Kochhitze weifs bleibender Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint dieser Niederschlag amorph.

Essigsaures Bleioxyd erzeugt einen weifsen, selbst in kochendem Wasser schwer löslichen Niederschlag. Aus der kochenden Lösung setzt sich nach längerer Zeit das Salz in Form kleiner wasserklarer Krystalle ab.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd wird darin nach einiger Zeit ein blauer, aus kleinen mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag erzeugt, der auch in kochendem Wasser nur wenig löslich ist.

Schwefelsaures Zinkoxyd erzeugt in der Lösung des Salzes anfangs keinen, später einen aus kleinen Körnchen von unregelmäfsiger Gestalt bestehenden Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt sie sogleich. Der Niederschlag ist weifs, verändert durch Kochen seine Farbe nicht und löst sich nicht darin. Er erscheint amorph. Nur wenige, äufserst kleine Nädelchen, die oft sternförmig gruppirt sind, findet man mittelst des Mikroskops.

Salpetersaures Kobaltoxydul erzeugt nach einiger Zeit

1) Diese Ann. Bd. 109, S. 481.*

einen geringen röthlichen Niederschlag, der unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint. Er besteht aus kurzen prismatischen Krystallen.

Schwefelsaure Magnesia bringt darin keinen Niederschlag hervor.

Chlorbaryum erzeugt nach einiger Zeit einen weifsen Niederschlag, der selbst in vielem kochenden Wasser sehr schwer löslich ist. Beim Erkalten der heifsen Lösung bilden sich aber Krystallchen.

Chlorcalcium giebt in der Lösung dieses Salzes keinen Niederschlag. Dampft man die Mischung beider Salze ein, so bleibt ein Rückstand, der durch einige Tropfen Kalkwasser zu einem dicken Brei wird, der sich aber in etwas mehr kochenden Wassers wieder auflöst, und dann beim Erkalten neutrale diglycolsaure Kalkerde in Krystallen absetzt.

Das *neutrale diglycolsaure Ammoniak* hoffte ich dadurch zu erhalten, dafs ich das saure Salz in Ammoniakflüssigkeit auflöste und diese Lösung mit absolutem Alkohol versetzte. Es entstand aber kein Niederschlag. Deshalb setzte ich noch Aether hinzu, worauf sich die Flüssigkeit trübte. Allein unter der ätherischen Flüssigkeit sammelte sich eine Flüssigkeit an, die auch nach mehreren Tagen nicht Krystalle abgesetzt hatte.

Deshalb brachte ich diese letztere Flüssigkeit unter eine Glocke über Aetzkalk, wobei sie allmählig zu einem dicken Syrup eintrocknete, der zuletzt zu einer strahlig krystallinischen festen Masse gestand, die sehr leicht in Wasser löslich war. Die Reaction dieses Salzes war aber schwach sauer, so dafs ohne Zweifel schon ein Theil des Ammoniakgehalts des Salzes entwichen war.

Diglycolsaures Natron-Ammoniak.

Sättigt man saures diglycolsaures Ammoniak genau mit kohlensaurem Natron in der Kälte, so bleibt, wenn man die Lösung im Wasserbade verdunstet ein kaum sauer reagirender Rückstand. Löst man diesen in heifsem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten ein schwer lösliches, sauer

reagirendes, in kleinen Krystallen anschiefsendes Salz aus, das in Ammoniak leicht löslich, daher ohne Zweifel saures diglycolsaures Natron ist. Ueber Kalk in einer Ammoniak enthaltenden Atmosphäre verdunstet, bleibt ein an Ammoniak zwar sehr reiches, aber sauer reagirendes Salz zurück, das also auch nicht reines diglycolsaures Natron-Ammoniak ist.

Diglycolsaures Kali-Natron.

Dieses Salz erhält man, wenn man das saure Kalisalz mit Natron genau sättigt. Dampft man die Lösung ein, so bleibt ein syrupartiger Rückstand, der endlich kleine Krystalle absetzt. Diese erscheinen als Convolute kleiner, wie es scheint flacher prismatischer Krystalle von Perlmutterglanz. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol dagegen nicht löslich. Schon unter 100° C. schmilzt es in seinem Krystallwasser. Gröfsere Krystalle zu erhalten gelang nicht. Da ich aber eine verhältnifsmäfsig grofse Menge dieses Salzes dargestellt hatte, so konnte ich es doch mehrfach umkrystallisiren. Das so rein dargestellte Salz ergab bei drei Analysen folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	berechn.	
Wasserfreie Säure	59,99	59,87	—	59,69	$C^4H^4O^4$
Kali	24,02	23,89	24,21	24,26	K $\}$ O
Natron	15,99	16,24	—	16,05	Na $\}$ O
	100.	100.		100.	

Da das Salz mehrfach umkrystallisirt war, so ist nicht zu bezweifeln, dafs ich es nicht mit einem blofsen Gemisch des neutralen Kali- und Natronsalzes zu thun hatte. Die Formel für das krystallisirte Salz ist $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\K, Na\end{matrix}\right\}O^2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, wonach es 15,65 Proc. Wasser enthalten mufs.

Diglycolsaure Magnesia.

Wird ein neutrales Alkalisalz der Diglycolsäure mit einem neutralen Magnesiasalz gemischt, so entsteht kein Niederschlag. Man kann aber das Magnesiasalz der Diglycolsäure darstellen, indem man letztere in wässeriger Lösung mit Magnesiahydrat sättigt. Die Lösung hinterläfst, wenn *sie zur Trockne* verdunstet wird, eine weifse amorphe Salz-

masse, die sich in Wasser nicht ganz leicht löst, durch Kochen damit aber aufgelöst wird. Ueberläfst man eine concentrirte heifse Lösung der Erkaltung, so scheidet sich nur eine kleine Menge des Salzes in Form kleiner, mikroskopischer Krystalle aus, die gerade rhombische Prismen zu seyn scheinen.

Dieses Salz ist schwer in Wasser löslich, aber doch leichter, als die Verbindungen der drei andern alkalischen Erden mit der Diglycolsäure. Es enthält eine bedeutende Menge chemisch gebundenen Wassers, das aber bei 100° C. nicht ausgetrieben werden kann und erst bei 200° und mehr vollständig entweicht. Selbst bei einer Temperatur von 240° C. wird das wasserfreie Salz nicht zersetzt. Erhitzt man es stärker, so schmilzt es nicht, bläht sich auch nicht wesentlich auf, schwärzt sich aber und verbrennt endlich unter Zurücklassung vollständig weifser Magnesia.

Die Analyse dieses Salzes führte zu folgender Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	22,77	22,86	4 C
Wasserstoff	1,84	1,90	4 H
Magnesia	11,67	11,43	2 Mg
Sauerstoff	38,68	38,10	5 O
Krystallwasser	25,04	25,71	$3\,H^2O$
	100	100.	

Die Formel für dieses Salz ist also $C^4H^4Mg^2O^5 + H^2O$ oder $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\Mg^2\end{matrix}\right\}O^3 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$.

Diglycolsaure Kalkerde.

Dieses Salz stellte ich namentlich dar, um die Identität der von mir entdeckten Säure mit der von Wurtz Diglycolsäure genannten festzustellen. Nach den Angaben dieses Forschers krystallisirt dieses Salz in schönen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen, die, in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sich leichter lösen, wenn sie auch selbst darin immer noch schwer löslich sind. Beim Erkalten dieser Lösung bilden sich jene langen glänzenden Nadeln. Die

kochende Lösung dieses Salzes wird durch salpetersaures Silberoxyd in weifsen körnigen Krystallchen gefällt. Alle diese Eigenschaften habe ich an dem aus meiner Säure durch Sättigen mit Kalkmilch und Umkrystallisiren gewonnenen Salze bestätigt gefunden, und auch die Analyse hat dieselben Resultate ergeben, welche Wurtz erhielt. Namentlich ist der Wassergehalt, der erst bei 180° C. vollkommen entweicht, charakteristisch. Ich konnte mich mit einer Wasser- und einer Kalkbestimmung begnügen, da die Gleichheit der Zusammensetzung der Säure selbst mit der von Wurtz untersuchten schon festgestellt ist. Im krystallisirten Salz fand ich 38,0 Proc. Wasser und im wasserfreien 23,48 Proc. Calcium. Die Rechnung nach der Formel $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\Ca,\ Ca\end{matrix}\right\}O^2 + 6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ verlangt 38,57 Proc. Wasser und im wasserfreien Salz 23,26 Proc. Calcium.

Diglycolsaure Strontianerde.

Dieses Salz erhält man entweder durch Fällung eines löslichen Salzes der Diglycolsäure mittelst Chlorstrontium, oder durch Sättigen der Säure selbst mit Strontianerdehydratlösung. Es entsteht dadurch ein farbloser, körnig krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol nicht auflöslich ist, und der die durch die Formel $\left.\begin{matrix}C^4H^4O^3\\Sr\ Sr\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O$ ausdrückbare Zusammensetzung besitzt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

	I	II	berechnet	
Kohlenstoff	—	20,26	20,22	4 C
Wasserstoff	—	2,82	2,53	6 H
Strontium	36,38	36,90	36,80	2 Sr
Sauerstoff	—	40,02	40,45	6 O
		100	100.	

Das Salz enthält also ein Atom Wasser (H^2O). Bei 240° C. entwichen 8,25 Proc. Wasser. Die Formel für das krystallisirte Salz ist also die oben schon aufgestellte, welche 7,67 Proc. Wasser verlangt.

Diglycolsaure Baryterde.

Von diesem Salz hatte ich schon in meiner früheren Arbeit[1]) mehrere Analysen geliefert, die zu dem seltsamen Resultat geführt hatten, dafs ein in der Kälte durch Fällung von schwach sauer reagirender Lösung von diglycolsaurem Ammoniak mittelst Chlorbaryum dargestelltes Salz bei 110° C. 9,58 bis 9,39 Proc. Wasser leicht und schnell abgab, während ein heifs in derselben Weise erzeugter Niederschlag, der sich nicht augenblicklich nach Mischung beider Salze bildete, bei 110° und selbst bei 150° nicht an Gewicht verlor. Jenes Salz enthielt 56,49 bis 56,79 Proc. Baryterde, dieses dagegen nur 52,74 bis 53,15 Proc. Letzteres konnte also bei 150° nicht vollkommen vom Wasser befreit werden, während jenes, so schien es, bei 110° C., leicht wasserfrei erhalten wurde.

Bei Wiederholung dieser Versuche fand sich jedoch, dafs alle früher erhaltenen differirenden Resultate einzig darauf beruhten, dafs die diglycolsaure Baryterde durch blofses Auswaschen nicht von dem Ueberschufs an Chlorbaryum von dem gebildeten Salmiak befreit werden kann. Der durch Glühen daraus erzeugte kohlensaure Baryt enthält stets ziemlich viel Chlorbaryum, mag das Salz noch so sorgfältig gewaschen worden seyn.

Durch Umkrystallisiren gelingt es aber leicht, das Salz rein zu erhalten. Das so gewonnene verlor bei 100° C., ja bei 200° C, nur einige Zehntel Milligramme an Gewicht. Die Analyse ergab in dem so getrockneten Salz 53,17 Proc. Baryterde. Wurde es aber auf 240° C. erhitzt, so verlor es bei zwei Versuchen 6,47 und 6,28 Proc. Wasser und der Rückstand enthielt 57,04 und 56,54 Proc. Baryt. Demnach entspricht die Zusammensetzung dieses Salzes ganz der des diglycolsauren Strontians; seine Formel ist

$$C^4 H^4 Ba^2 O^5 + H^2 O.$$

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 478, 479*.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VI. *Ueber den Einfluſs des atmosphärischen Drucks auf einige Verbrennungserscheinungen; von Dr. E. Frankland.*

(Gelesen in der *Roy. Society*, und mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

In seinen klassischen Untersuchungen über die Flamme erwähnt H. Davy des Einflusses der Verdichtung und Verdünnung auf die Verbrennung in atmosphärischer Luft. Gelegentlich seiner Versuche mit comprimirter Luft, deren Ausführung bedeutende Schwierigkeiten darboten, sagt er [1]): »Sie zeigen hinreichend, daſs sowie Verdünnung (wenigstens innerhalb gewisser Gränzen) die Hitze der Flamme in atmosphärischer Luft nicht bedeutend verringert, ebenso Verdichtung sie nicht bedeutend erhöht; ein Umstand von groſser Wichtigkeit bei der Constitution unserer Atmosphäre, welche in allen Höhen und Tiefen, wo Menschen leben, doch die nämlichen Beziehungen zur Verbrennung bewahrt.« Er heftete seine Aufmerksamkeit auch auf das unter ähnlichen Umständen entwickelte Licht, obwohl diese Seite des Gegenstandes nur beiläufig seine Beachtung auf sich gezogen zu haben scheint, und es nicht erhellt, daſs er genaue quantitative Bestimmungen über das Verhältniſs der Zu- oder Abnahme des Verbrennungslichtes gemacht habe. In Bezug auf diesen Punkt sagt er [2]): »Sowohl Wärme als Licht der Flammen von Kerzen, Schwefel und Wasserstoff wird, wenn ums Vierfache verdichtete Luft auf diese wirkt, erhöht, aber nicht mehr als es durch Zusatz von einem Fünftel Sauerstoff geschehen würde.« Und ferner [3]): »Die Intensität des Lichts der Flammen in der Atmosphäre wird durch Verdichtung erhöht und durch Verdünnung geschwächt, scheinbar in einem gröſseren Verhältniſs als die Hitze der-

1) *Phil. Transact.* f. 1817 *p.* 65.
2) *Ibidem p.* 64.
3) *Ibidem p.* 75.

selben, indem mehr Theilchen, die Licht auszusenden fähig sind, in der dichteren Atmosphäre vorhanden sind und doch die meisten dieser Theilchen, indem sie zur Lichtaussendung fähig werden, Wärme absorbiren, was nicht der Fall seyn kann bei der Verdichtung eines reinen unterhaltenden (*supporting*) Mediums.«

Hr. Triger, ein französischer Ingenieur[1]), erwähnt einiger Beobachtungen über die Verbrennung in verdichteter Luft, gemacht bei Operationen eigenthümlicher Art, die beim Abbauen eines unter den Alluvionen der Ufer der Loire liegenden Steinkohlenlagers angewandt wurden. Man hatte eine 59 bis 65½ Fufs dicke Schicht von Triebsand zu durchsinken und war daher genöthigt, Mittel aufzusuchen, um den Sand und das Wasser abzuhalten, was sich durch die gewöhnlichen Fangdämme als unmöglich erwies. Zur Ueberwältigung dieser Schwierigkeit benutze Hr. Triger sinnreich starke gufseiserne Cylinder von etwa 3¼ Fufs Durchmesser, die unten offen und oben verschlossen waren. Diese wurden langsam in den Triebsand versenkt, während man die innere Luft in erforderlichem Grade verdichtete, um die äufsere halbflüssige Masse auszutreiben. Die innerhalb dieser Cylinder befindlichen Arbeiter waren einem Druck von etwa drei Atmosphären ausgesetzt und die ihm zur Beleuchtung dienenden Kerzen brannten viel schneller ab als unter dem gewönlichen Druck der Atmosphäre. Rücksichtlich dieser raschen Verbrennung sagt Hr. Triger »*à la pression de trois atmosphères, cette accélération devient telle que nous avons été obligés de renoncer aux chandelles à mèches de coton pour les remplacer par des chandelles à mèches de fil. Les premières brûlaient avec une telle rapidité qu'elles duraient à peine un quart d'heure et elles répandaient en outre une fumée intolérable.*

Ein in Indien stationirter intelligenter Artillerieofficier, Quartirmeister Mitchell, fand, dafs die Zeit des Ab-

1) *Ann. chim. et phys. Sér. III, T. III* (1841), *p.* 234.

brennens der Granatenzünder *(fuses of shells)* an hoch gelegenen Orten durch den verminderten Luftdruck eine beträchtliche Verzögerung erlitt. Die Resultate seiner Versuche werde ich weiterhin noch näher besprechen.

J. Le Conte endlich, in seinem interessanten Aufsatz über den Einfluſs des Sonnenlichts auf die Vebrennung [1]), obwohl er selbst keine Versuche über den Einfluſs des Luftdrucks auf den Gang der Verbrennung machte, spricht, nach Anführung der Versuche von H. Davy, Triger und Mitchell, seine Meinung folgendermaſsen aus: »Sonach geht eine Mannichfaltigkeit wohl festgestellter Thatsachen dahin, die Schlüsse zu bestätigen, zu welchen wir *a priori* geführt wurden, nämlich, daſs der Verbrennungsproceſs durch Verringerung der Dichtigkeit der Luft *verzögert*, und durch Verdichtung derselben *beschleunigt* wird.«

Das war der Zustand unserer Kenntnisse und Ansichten über den Einfluſs des Luftdrucks auf die Wärme und das Licht der Verbrennung als ich im Herbste 1859, während ich den Dr. Tyndall auf den Gipfel des Montblanc begleitete, einige Versuche über die Wirkung des Luftdrucks auf den Gang der Verbrennung unternahm.

I. Einfluſs des Luftdrucks auf den Gang der Verbrennung.

a) Von Kerzen.

Bei den erwähnten Versuchen lieſs ich sechs Stearinkerzen erstlich eine Stunde lang in Chamouny brennen, und bestimmte bei jeder derselben sorgfältig die Menge des verzehrten Stearins. Darauf lieſs ich dieselben Kerzen, sorgfältig geschützt gegen Luftzug, eine Stunde lang in einem Zelt auf dem Gipfel des Montblanc brennen und bestimmte wiederum das verzehrte Stearin. Folgendes waren die erhaltenen Resultate:

1) Silliman *Journ.*, *New Ser. XXIV*, 317.

Nummer der Kerzen	Stearinverbrauch in einer Stunde	
	Chamouny Barometer 26",4 Temperatur 21°,5 C.	Montblanc-Gipfel Temperatur der Luft im Zelt 0°,5 C.
1	9,2 Grm.	8,7 Grm.
2	9,9 »	9,5 »
3	9,2 »	9,2 »
4	10,4 »	8,8 »
5	9,5 »	9,3 »
6	9,2 »	9,0 »

Diese Zahlen geben folgenden mittleren Gang der Verbrennung:

In Chamouny 9,6 Grm. Stearin pro Stunde
Auf d. Gipfel d. Montblanc 9,1 » » » »

Oder, wenn man die vierte Kerze ausschliefst, da sie offenbar anomale Resultate gab, wäre der mittlere Gang der Verbrennung

In Chamouny 9,4 Grm. Stearin pro Stunde
Auf dem Montblanc 9,2 « » » »

Diese nahe Gleichheit der beiden Resultate unter so sehr verschiedenen atmosphärischen Drucken beweist, *dafs der Gang der Verbrennung der Kerzen ganz unabhängig ist von der Dichtigkeit der Luft*, indem die geringe Verschiedenheit wahrscheinlich dem Unterschiede (21° C.) der Lufttemperatur bei beiden Versuchsreihen zugeschrieben werden kann. Es ist unmöglich, diese Bestimmungen mit künstlich verdünnten Atmosphären in genügender Weise zu wiederholen, weil der die Kerze umgebende Apparat sich erhitzt, und diese demgemäfs abtröpfelt und ungleich brennt. Allein bei einem Versuch, wo man eine Wallrathkerze erst unter einem Druck von 28,7 Zoll [1]) Quecksilber und dann unter einem Druck von 9 Zoll in Luft brennen liefs und die übrigen Umstände denen jener beiden Versuche so ähnlich wie möglich machte, ergab sich, dafs

unter 28,7 Zoll Druck verbrannten 7,85 Grm. Wallrath stündlich
» 9,0 » » » 9,10 » » »

1) Englisches Maafs, wie *in dieser* ganzen Abhandlung. P.

Diese[illegible]ersuch, so unsicher er auch in mehrfacher Hinsicht war, scheint die zuvor erhaltenen Resultate für höhere [illegible]der Verdünnung zu bestätigen.

β) Von Zeitzündern (*Time-fuses*).

In einem Briefe vom 6. Januar 1855, welcher auszugsweise in den *Proceedings of the Royal Society, Vol. VII p.* 716 erschienen ist, theilt Quartiermeister Mitchell eine Reihe sorgfältig angestellter Versuche mit, welche zeigen, dafs der Gang der Verbrennung von Zündruthen eine beträchtliche Verzögerung erleidet, welche er dem verminderten Luftdruck an höheren Stationen und dem dadurch bewirkten spärlicheren Zufluſs von Sauerstoff zuschreibt. Folgendes ist ein kurzer Abrifs der Resultate dieser Versuche, bei welchen dreizöllige Zündruthen unter verschiedenen atmosphärischen Drucken abgebrannt wurden:

	Barometerstand bei 0° C.	Höhe über dem Meere	Zeit der Verbrennung
1 Mittel aus 6 Versuchen	29,61 Zoll		14,25 Sek.
2 » » 6 »	26,75 »	3000 Fufs	15,78 »
3 » » 4 »	23,95 »	6500 »	17,10 »
4 » » 2 »	22,98 »	7300 »	18,125 »

Vergleicht man den Betrag der Verzögerung mit der entsprechenden Druckverminderung, so erhält man folgende Resultate:

Verglichene Versuche	Verringerung des Drucks	Verzögerung der Verbrennung
1 u. 2	2,86	1,53 Sek.
2 u. 3	2,80	1,32 »
3 u. 4	0,97	1,025 »

Obgleich diese Versuche, wie ich nun bemüht seyn werde zu zeigen, vollkommen verträglich sind mit denen, welche unter ähnlichen Umständen mit Kerzen erhalten wurden, so schien mir doch der Gegenstand in technischer Beziehung von hinreichender Wichtigkeit, eine Wiederho-

lung und Erweiterung dieser Versuche in künstlich verdünnter Luft vorzunehmen. Zu dem Ende wurde ein grofser Eisencylinder einerseits mit einer Luftpumpe und andrerseits mit einem 6 Fufs langen Stück einer Gasröhre von 4 Zoll innerem Durchmesser verbunden und das entgegengesetzte Ende dieser Röhre mit einer Vorrichtung versehen, mittelst welcher das Ende der zu verbrennenden Zündruthe luftdicht in die Röhre eingefügt werden konnte, während das verschlossene Ende der Zündruthe ungefähr 2 Zoll in die äufsere Luft hineinragte. Die Zündruthen wurden in einem gegebenen Augenblick angesteckt durch eine Volta'sche Vorrichtung, bestehend aus zehn Grove'schen Elementen, einem instantanen Schliefser (*Contact-maker*) und einem Stück dünnen Platindrahts, welcher in die Anfeurung der Zündruthe (*priming of the fuse*) eingesteckt war. Um den Moment, wann die Verbrennung beendigt war, mit Genauigkeit zu ermitteln, wurde das seitliche Loch am hinteren Ende der Zündruthe bis zur gegenüberstehenden Seite durchgebohrt, und durch diese Oeffnung ein Faden senkrecht hindurchgeführt, welcher oben an einem passenden Gestell befestigt war und unten eine eiserne Kugel trug, einige Zolle über einer Eisenplatte, auf welcher die Kugel herabfallen mufste, wenn das Feuer den Faden erreichte, und somit den Zeitpunkt anzeigte, wo unter den gewöhnlichen Umständen das Feuer der Zündruthe sich dem Inhalt der Granate mittheilte. Der Druck wurde durch ein in die Gasröhre eingelassenes Quecksilbermanometer angezeigt.

Die Versuche wurden mit sechszölligen Zündruthen angestellt (welche ich der Güte des Hrn. Abel am Königl. Arsenal zu Woolwich verdanke) und zwar in folgender Weise. Nachdem die Zündruthe in das Ende der Gasröhre eingefügt, und in letzterer, sowie in dem Eisencylinder, der erforderliche Grad von Luftverdünnung hergestellt worden, wurde die Zündruthe auf ein gegebenes Zeichen angesteckt. Während der Verbrennung arbeitete ein Gehülfe an der Luftpumpe, um *einen irgend* grofsen Anwuchs des Drucks

zu verhüten, während ein anderer das Manometer in dem Moment beobachtete, wo die Eisenkugel herabfiel. Das Mittel zwischen dem Druck zu Anfange und zu Ende der Verbrennung wurde als der mittlere Druck betrachtet, unter welchem die Zündruthe verbrannt war. Es ist jedoch klar, dafs dieser angenommene Mitteldruck nur ein angenäherter seyn konnte, obwohl das Manometer während des Verlaufs der Verbrennung sehr regelmäfsig und allmählich fiel.

Folgendes waren die erhaltenen Resultate. Es verbrannte:

I.	Beim	Barometerdruck	von	30″,4	der	Zünder	No.	1	in	31 Sek.[1])
II.	»	Druck	»	30″,4	»	»	»	2	»	30 »
III.	»	Druck	»	30″,4	»	»	»	3	»	30 »
IV.	»	Mitteldruck	»	28″,4	»	»	»	4	»	32 »
V.	»	»	»	28″,1	»	»	»	5	»	32,5 »
VI.	»	»	»	25″,55	»	»	»	6	»	35 »
VII.	»	»	»	25″,85	»	»	»	7	»	34,5 »
VIII.	»	»	»	22″,35	»	»	»	8	»	38 »
IX.	»	»	»	22″,55	»	»	»	9	»	37,5 »
X.	»	»	»	19″,9	»	»	»	10	»	42 »
XI.	»	»	»	19″,4	»	»	»	11	»	41 »
XII.	»	»	»	16″,15	»	»	»	12	»	46 »
XIII.	»	»	»	15″,75	»	»	»	13	»	45 »

Aus einem Blick auf vorstehende Zahlen wird man ersehen, dafs man, nach den ersten drei Versuchen unter atmosphärischem Druck, bemüht war zwei Zünder unter gleichem Druck zu verbrennen, dafs aber, weil das Manometer während der Verbrennung um etwa zwei Zoll sank, der mittlere Druck, unter welchem jedes Zünderpaar verbrannte, nie genau coïncidirte. Zum Behufe der Vergleichung wird es jedoch zweckmäfsig seyn, das Mittel sowohl aus den Drucken als aus den Verbrennungszeiten für jedes Paar zu nehmen und die Resultate folgendermafsen auszudrücken:

1) Die ersten drei Zünder wurden in freier Luft abgebrannt, allein die Vorkehrungen zum Anzünden derselben und zur Bestimmung des Aufhörens der Verbrennung waren dieselben wie bei den übrigen Versuchen.

Mittlerer Druck. Zolle Quecksilber	Mittlere Verbrennungszeit der 6 zölligen Zünder	Zunahme der Verbrennungszeit gegen jede voranstehende Beobachtung	Reduction des Drucks entsprechend der Zeitzunahme	Zunahme der Zeit für jeden Zoll Druckabnahme
30,40	30,33 Sek.			
28,25	32,25 »	1,92 Sek.	2,15 Zoll	0,893 Sek.
25,70	34,75 »	2,50 »	2,55 »	0,980 »
22,45	37,75 »	3,00 »	3,25 »	0,925 »
19,65	41,50 »	3,75 »	2,80 »	1,339 »
15,95	45,50 »	4,00 »	3,70 »	1,081 »

Es sind hier offenbare Andeutungen, dafs der Gang der Verzögerung bei niederen Drucken etwas gröfser ist als bei verhältnifsmäfsig hohen; allein, vernachlässigt man diese Andeutungen, so geben die obigen Zahlen 1,043 Sekunden als die mittlere Verzögerung bei einer sechszölligen oder 30 Sekunden-Zündruthe für jeden Zoll Abnahme des Quecksilberdrucks. Diefs Resultat stimmt genau mit dem vom Quartiermeister Mitchell erhaltenen, wenn wir diejenigen Zündruthen ausnehmen, welche er bei der gröfsten Höhe abbrannte und bei welchen sich offenbar ein Fehler eingeschlichen haben mufs, sey es rücksichtlich der Höhe der Station oder der Dauer der Verbrennung. Die letztere Fehlerquelle ist vielleicht weniger unwahrscheinlich, da in der gröfsten Höhe nur zwei Versuche gemacht wurden, während er sechs an der zweiten, und vier an der dritten der übrigen Stationen anstellte. Die folgende Tafel zeigt die Uebereinstimmung der Mitchell'schen Resultate mit denen der letzten Tafel. Die angewandten Zündruthen waren 15-sekundliche oder 3-zöllige. Ich habe ihre Verbrennungszeiten mit 2 multiplicirt, um sie in Vergleich zu bringen mit den 6-zölligen, die zu meinen Versuchen gebraucht wurden.

Z.	Mittlere Verbrennungszeit der 6 zölligen Zünder	Zunahme der Verbrennungszeit gegen jede voranstehende Beobachtung	Reduction des Drucks entsprechend der Zeitzunahme	Zunahme der Zeit für jeden Zoll Druckabnahme
29,61	28,50 Sek.			
26,75	31,56 »	3,06 Sek.	2,86 Zoll	1,070 Sek.
23,95	34,20 »	2,64 »	2,80 »	0,943 »
22,98	36,25 »	2,05 »	0,97 »	2,113 »

Schliefst man hier die letzte Bestimmung als anomal aus, so haben wir die mittlere Verzögerung in der Verbrennung einer sechszölligen Zündruthe für jeden Zoll Quecksilber Druckabnahme gleich 1,007 Sekunde, was fast genau mit der aus meinen Versuchen abgeleiteten Zahl 1,043 übereinstimmt.

Die Resultate beider Beobachtungsreihen lassen sich demnach unter folgendes Gesetz bringen: *Die Zunahmen der Zeit sind proportional den Abnahmen des Drucks.*

Für alle praktische Zwecke kann man folgende Regel annehmen: ***Jede Verminderung von einem Zoll Barometerdruck bewirkt bei einer 6-zölligen oder 30-sekundlichen Zündruthe eine Verzögerung von einer Sekunde. Oder jede Verminderung des Luftdrucks um einen Zoll Quecksilber verlängert die Verbrennungszeit um ein Dreifsigstel.***

Diese Verzögerung in der Verbrennung von Zeit-Zündruthen bei Abnahme des atmosphärischen Drucks wird wahrscheinlich die Aufmerksamkeit der Artillerie-Officiere verdienen. Bis zu gegenwärtigem Augenblick sind diese Zündruthen sorgfältig so zubereitet worden, dafs sie zu Woolwich eine gewisse Anzahl von Sekunden brennen, und die Vollkommenheit, mit welcher diefs erreicht wird, ist höchst merkwürdig; allein eine solche Verbrennungszeit am Meeres-Niveau findet nicht mehr statt, wenn die Zündruthen an höher gelegenen Orten gebraucht werden. Selbst die gewöhnlichen Schwankungen des Barometers in unserer Breite müssen die Verbrennungszeit dieser Zündruthen einer Veränderung von etwa einem Procent aussetzen. So würde

Zündruthe, die darauf berechnet ist beim Barometer-

stand von 31 Zoll 30 Sekunden zu brennen, 33 Sekunden brennen, wenn das Barometer auf 28 Zoll gefallen ist. Die Höhe, welche ein Hohlgeschofs (*shell*) in seinem Fluge erreicht, mufs einen wahrnehmbaren Einfluſs auf das Verbrennen seiner Zeit-Zündruthe ausüben. In noch gröfserem Maafse mufs jedoch die Verbrennungszeit afficirt werden durch die Lage der Zündruthe während des Fluges eines gerieften Hohlgeschosses (*riffled shell*). Da bei einem solchen Geschofs die Zündruthe immer vorangeht, so mufs bei ihm die Verbrennungszeit offenbar viel kürzer seyn als wenn Geschofs und Zündruthe in Ruhe sind. Bei einem gewöhnlichen Geschofs, welches um eine horizontale Axe rotirt, werden die abwechselnden Verdichtungen und Verdünnungen der Luft an der Mündung der Zündruthe, obwohl sie einander zu compensiren trachten, doch ein bedeutendes Uebergewicht von Zusammendrückung hinterlassen, welches eine merkliche Verzögerung in dem Gange der Verbrennung veranlassen wird.

Die scheinbar widerstreitenden Schlüsse, zu welchen wir, rücksichtlich der Einwirkung des atmosphärischen Drucks auf den Verbrennungsgang, durch die Versuche mit Kerzen einerseits und die mit Zeit-Zündruthen andrerseits geführt wurden, sind keineswegs unvereinbar, denn in der That kann man, nach Untersuchung der Umstände bei der Verbrennung in den beiden Fällen kaum andere Resultate erwarten.

Bei der Verbrennung einer Kerze schmelzt zuvörderst die strahlende Wärme der Flamme die verbrennliche Substanz in der Kapsel an der Basis der bloſsgelegten Portion des Dochts; durch Capillarwirkung steigt dann das flüssige Wachs, Talg oder Spermaceti in den oberen Theil des Dochts, wo es einer Temperatur ausgesetzt wird, die seine Verflüchtigung und Zersetzung bewirkt. Es ist somit klar, daſs der Gang der Verbrennung oder jedenfalls der Gang der Verzehrung des Brennmaterials der Kerze gänzlich ab-

hängt von der Capillarität des Dochts, vorausgesetzt, dafs die strahlende Wärme aus der Flamme hinreiche, von der Basis des Dochts aus den Bedarf an Brennmaterial zu liefern, und dafs die Temperatur der Flamme hoch genug sey, dieses Material bei seiner Ankunft an der Spitze des Dochts zu verflüchtigen. Da nun die Capillarwirkung nicht durch Veränderung des atmosphärischen Drucks geändert wird, und auch die Temperatur der Flamme, wie weiterhin gezeigt werden soll, practisch unabhängig von demselben Einflufs ist, so kann eine Verringerung in dem Verbrauch des Brennmaterials nur daraus entspringen, dafs der Betrag der strahlenden Wärme, welche die Kapsel an der Basis des Dochts trifft, unzulänglich ist, einen Vorrath von geschmolzenem Brennmatrial zu liefern gleich dem, welchen die Capillarität von dem Docht verlangt. Es steht kaum zu bezweifeln, dafs der Betrag der strahlenden Wärme aus einem gegebenen Stück der unteren Oberfläche der Flamme verringert wird durch Luftverdünnung, weil durch sie die Helligkeit der Flamme abnimmt. Defsungeachtet wird diese Verringerung compensirt durch die vergröfserte Oberfläche der Flamme, deren strahlende Wärme die Kapsel trifft, wenn die Flamme durch die Verdünnung gröfser wird. Ob diese Compensation vollständig ist oder nicht, ist von geringem Belang, weil die Erfahrung zeigt, dafs selbst bei den höchsten Graden von Verdünnung noch ein hinreichender Betrag von Wärme die Kapsel trifft, um einen reichlichen Vorrath von flüssigem Brennmaterial zu liefern.

Wir haben demnach keinen Grund *a priori* anzunehmen, dafs die Verbrennung von Kerzen in verdünnter Luft langsamer vor sich gehen müsse; vielmehr giebt es eine Betrachtung, die zu der entgegengesetzten Meinung führen könnte. Es ist diese: Die Schnelligkeit der Verbrennung einer Kerze hängt offenbar ab von der Menge des flüssigen Wachses usw., welche in ihrem Dochte in gegebener Zeit aufsteigt; diese Menge wird, bis zu einer gewissen Maximumsgränze, bestimmt durch die Schnelligkeit, mit welsie fortgenommen wird an der oberen Portion der

Haarröhrchen, wo sie sich durch die Hitze der Flamme verflüchtigt. Da nun, wie bekannt, die Schnelligkeit der Verflüchtigung vergröfsert wird durch eine Abnahme des Drucks, so folgt, dafs in verdünnter Luft eine gröfsere Menge des Brennmaterials solchergestalt aus der oberen Portion des Drahts entfernt wird als in zusammengedrückter. Defsungeachtet mufs dieser Einflufs der Druckverminderung bei Körpern von so hohen Siedepunkten wie Talg, Wachs usw. sehr klein seyn und deshalb kann derselbe beim Verbrennungsgange in verdünnter Luft nicht wahrgenommen werden.

Entgegen den obigen Thatsachen und Betrachtungen steht die Beobachtung des Hrn. Triger, dafs Kerzen in einer dreifach verdichteten Luft viel rascher verbrennen als in der unter gewöhnlichem Druck. Dieser Widerspruch, dessen Ursache sich jetzt nur errathen läfst, mag vielleicht in einigen der oben beschriebenen Umständen, unter welchen die Versuche gemacht wurden, begründet seyn. Die beständige Versorgung einer Kammer wie die, worin die Kerzen verbrannten, mit comprimirter Luft mufste eine verhältnifsmäfsig hohe Temperatur in der Atmosphäre dieser Kammer und damit nothwendig ein Abträufeln der Kerzen hervorgebracht haben. Ferner würde die sehr unvollkommne Verbrennung, welche eine Kerze unter diesem hohen Druck erlitt, eine Tendenz haben, denjenigen Theil des Dochtes zu vergröfsern, welcher innerhalb der Flamme liegt und die Fläche bildet, von der aus die Verdampfung des Brennmaterials vor sich geht. Diese beiden Umstände würden, glaube ich, practisch dahin streben, die Verbrennungszeit einer Kerze zu verkürzen, und das war genau der Umstand, auf den allein Hr. Triger seine Aufmerksamkeit richtete, da er über das Gewicht des *wirklich verzehrten* Brennmaterials keine genaue Bestimmungen machte.

Bei der Verbrennung der Zeit-Zündruthen sind die Bedingungen offenbar ganz anders: Hier kommt die verbrennliche Substanz niemals in Contact mit dem atmosphärischen Sauerstoff als wenn sie die Hülse verlassen hat; unähnlich

der Kerze, enthält die Masse in sich selbst den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff und es ist nur ein gewisser Grad von Wärme erforderlich, um sie zur chemischen Verbindung zu bringen. Würde diese Wärme gleichzeitig jedem Theil der Zündmasse mitgetheilt, so würde das Ganze auf einmal verbrennen. Zuweilen geschieht diefs annähernd, wenn durch die Ausdehnung der hölzernen Büchse, in welche die Mischung eingestampft wird, sich zwischen der Büchse und ihrem Inhalt ein kleiner Zwischenraum bildet und sich darin die Entzündung fortpflanzt. Unter solchen Umständen verbrennt die Zündruthe mit explosiver Schnelligkeit und wahrscheinlich rührt das bisweilige Springen der Hohlgeschosse vor oder unmittelbar nach dem Austritt aus der Kanone in einigen Fällen von dieser Ursache her.

Unter normalen Umständen brennt die Zündruthe jedoch nur in einer auf ihrer Axe winkelrechten Scheibe, und die zu ihrer Verbrennung erforderliche Zeit hängt nothwendig von der Geschwindigkeit ab, mit welcher jede folgende Lage der Mischung bis zu der Temperatur erhitzt wird, bei welcher die chemische Verbindung stattfindet. Diese zur Verbrennung nothwendige Hitze entspringt offenbar aus den Producten der Verbrennung der unmittelbar vorhergehenden Schicht der Mischung, und der Betrag der hiedurch der nachfolgenden Schicht mitgetheilten Hitze mufs zu grofsem Maafse abhängen von der Anzahl der Theilchen dieser erhitzten und mit jener Schicht in Berührung kommenden Producte. Da nun ein grofser Theil dieser Producte gasförmig ist, so folgt, dafs, wenn der Druck des umgebenden Mediums abnimmt, auch die Anzahl der glühenden Theilchen, die in jedem Moment mit der noch nicht entzündeten Schicht der Mischung in Berührung kommen, verringert wird. Daher denn der langsamere Verbrennungsgang in verdünnter Luft.

II. Einfluſs des atmosphärischen Drucks auf das Licht der Verbrennung.

α) Einfluſs der Verdünnung.

Als ich Kerzen auf dem Gipfel des Montblanc brennen lieſs, ward ich überrascht durch die verhältniſsmäſsig geringe Lichtmenge, welche sie aussandten. Der untere und blaue Theil der Flamme, welcher unter gewöhnlichen Umständen sich kaum bis auf einen Viertelzoll dem Scheitel des Dochts nähert, stieg noch ein Achtelzoll darüber hinaus und verringerte somit den leuchtenden Theil der Flamme bedeutend.

Bei Rückkehr nach England wiederholte ich den Versuch unter Umständen, welche mich befähigten, durch photometrische Messungen die Gröſse dieses Helligkeitsverlustes in verdünnter Luft zu bestimmen. Das Resultat bewies, daſs eine Kerze sehr an Leuchtkraft verliert, wenn sie aus Luft von gewöhnlicher atmosphärischer Dichtigkeit in verdünnte gebracht wird. Zugleich treten merkwürdige Veränderungen im Ansehen der Flamme selbst ein, besonders bei hohen Graden von Verdünnung. Während der Druckverringerung bis herab zu einer halben Atmosphäre besteht die Hauptveränderung in einem allmählichen Eindringen des unteren, blauen und nichtleuchtenden Theils der Flamme in den oberen und leuchtenden. Sowie der Druck auf 10 Zoll Quecksilber herabsinkt, geht der Rückzug des leuchtenden Theils der Flamme gegen die Dochtspitze hin ununterbrochen fort, allein die Gestalt und die Farbe der Flamme beginnen ebenfalls sehr merkwürdige Veränderungen zu erleiden; die Spitze wird mehr und mehr abgerundet, bis bei 10 Zoll Druck die Flamme fast die Form einer Ellipse annimmt, während der blaue Theil, welcher nun fast die ganze Flamme begreift, einen eigenthümlichen grünen Ton erlangt. Endlich, bei 6 Zoll Druck, verschwindet die letzte Spur von Gelb aus der Spitze der Flamme und hinterläſst diese als eine fast vollkommne Kugel von der zuvor erwähnten eigenthümlichen grünlich blauen Farbe. Genau vor dem Verschwinden des gelben Theils der Flamme

erscheint ein prachtvoller Halo von nelkenrothem Licht, welcher eine Hohlkugel von der Dicke eines halben Zolls ringsum den blaugrünen Kern bildet und dadurch die Dimensionen der Flamme bedeutend vergröfsert. Die Farbe dieser leuchtenden Hülle ähnelt sehr derjenigen, welche Gassiot zuerst an der geschichteten elektrischen Entladung wahrnahm, die durch eine fast entleerte, eine geringe Spur Stickgas enthaltende Röhre ging. Die hierbei der elektrischen Entladung eingeprägte Farbe bildet unzweifelhaft das empfindlichste Reagens auf Stickstoff. In beiden Fällen rührt, glaube ich, das farbige Licht von glühendem Stickgas her.

Eine kleine Gasflamme, die unter einem Druck von 4,6 Zoll Quecksilber in dem Schornstein *b*, Fig. 1 Taf. II, brennt, füllt diesen fast mit dem oben erwähnten nelkenfarbenen Schein (*glow*), indem derselbe sich bis zu einer Höhe von fast 3 Zoll über die eigentliche Flamme erstreckt und den Beobachter unwillkührlich an die elektrische Entladung in fast luftleeren Röhren erinnert. Die Gasflamme zeigt bei diesem geringen Druck keine Neigung zum Erlöschen.

Beim Versuche, photometrische Messungen an Kerzen vorzunehmen, ergab sich, dafs wegen der schon erwähnten Unregelmäfsigkeiten der Verbrennung keine genügende quantitative Bestimmungen in künstlich verdünnter Luft gemacht werden konnten. Oellampen erwiesen sich ebenfalls untauglich, wegen des allmählichen Aufsteigens der Basis der Flamme zu der Spitze des Dochts, wodurch die Gröfse der Flamme und der stündliche Verbrauch an Oel sehr verringert wurden. Daher nahm ich meine Zuflucht zu dem Steinkohlengase, welches, obwohl auch gewissen kleinen störenden Einflüssen ausgesetzt, dennoch Resultate lieferte, die bei einer ausgedehnten Reihe von Versuchen eine hinreichende Gleichförmigkeit zeigten, um Vertrauen zu erwecken.

Fig. 1 Taf. II stellt die Anordnung des benutzten Apparates dar. *A* ist ein Regulator, in welchen das Gas zu-

nächst geleitet ward, und von welchem es austrat durch ein *T*-Stück, dessen einer Arm zu der Flamme (*jet*) *B* führte, welche ich *Normalflamme* nennen will, während das andere mit dem Gasmesser *C* communicirte, der eine Flamme *D* lieferte, welche *Experimentirflamme* heifsen mag. Somit war man sicher, Gas von gleichförmigem Druck zu den beiden Hähnen zu liefern, welche den Bedarf der beiden Flammen regulirten. Die Normalflamme war durch einen Glascylinder vor Luftzug geschützt. Das Gefäfs oder der Behälter, in welchem man die Experimentirflamme unter verschiedenen atmosphärischen Drucken brennen liefs, bestand aus einem Glascylinder von 12 Zoll Höhe und $4\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, abgeschliffen an beiden Enden und daselbst luftdicht verschlossen durch abgeschliffene gufseiserne Platten *a a*, zwischen welche und die Enden des Glascylinders Lederringe gelegt waren, um den Druck, den die Mütter und Schrauben der drei die beiden Platten zusammenhaltenden Stahlstäbe ausübten, gleichmäfsiger zu vertheilen. *b* ist ein Glasschornstein, oben verengt und eingegypst in den Hahn *c*, welcher den Austritt der Verbrennungsproducte gestattet; *d* ist ein ähnlicher Hahn an der unteren Platte für die Zulassung von Luft in den Cylinder. Die Gas liefernde Röhre *e* geht durch eine Stopfbüchse *f* im Deckel des Cylinders und ist sehr sorgfältig verknüpft mit der Austrittsröhre des Gasmessers, um so die Einmengung jeder Spur von Luft während der Versuche und besonders während der Verbrennung des Gases unter verringertem Druck zu verhüten. Mittelst der Luftpumpe *E* und des Behälters *F* konnte die Atmosphäre in dem Glascylinder *D* gleichförmig auf jeden Druck, kleiner als der der Atmosphäre, gehalten werden. Der Behälter *F* war von Gufseisen und hatte eine Geräumigkeit von $2\frac{3}{4}$ Kubikfufs; er diente dazu, den Druck, trotz der intermittirenden Wirkung der Luftpumpe, constant zu halten. Der Druck in diesem Behälter und folglich auch in dem Glascylinder *D* wurde angezeigt durch das Manometer *G*, welches gewöhnlich Quecksilber, bisweilen aber, wie weiterhin beschrieben, Wasser enthielt. *H H* ist ein

Bunsen'sches Photometer, mittelst dessen die relative Lichtintensität der Normal- und Experimentirflamme bestimmt ward. Die bewegliche Papierscheibe *g* wurde vor diffusem Licht geschützt durch den Cylinder *hh*, welcher so gestellt war, dafs die Verbindungslinie der beiden Flammen durch seine Axe ging. Dieser Cylinder hatte an seinen Enden zwei Aperturen; die eine vorn, in der Figur zu sehen, erlaubte dem Beobachter zugleich die reflectirten Bilder beider Seiten der Scheibe in zwei (in der Figur nicht sichtbaren) Spiegeln zu betrachten, die unter geeignetem Winkel hinter der gegenüberstehenden Apertur angebracht waren.

Diefs ist im Allgemeinen die Einrichtung des angewandten Apparats; folgende Einzelheiten mögen die Wirkungsweise desselben näher erläutern und einige noch nicht angegebene Details der Figur erklären. Der Gasmesser *C* war wie gewöhnlich construirt um durch Beobachtungen von *einer* Minute Dauer den Gang des Verbrauchs währene einer Stunde anzuzeigen; um indefs eine gröfsere Genauigkeit zu erzielen, wurden diese Beobachtungen immer auf eine Dauer von wenigstens fünf Minuten ausgedehnt und im Verlaufe der Bestimmungen für jeden einzelnen Druck zeitweise wiederholt. Um die der Experimentirflamme zugeführte Gasmenge vollkommen unter Controle zu haben, wurde in die Austrittsröhre des Gasmessers ein Mikrometerhahn *i* eingefügt. Dicht über der inneren Mündung des Hahns *d* war eine runde Scheibe angebracht, um dem Luftstrom von der Experimentirflamme abzuhalten; durch diese Vorkehrung brannte die letztere immer vollkommen ruhig. Wohl bekannt ist, dafs die Leuchtkraft einer Gasflamme sehr bedeutend abhängt von der Geschwindigkeit des Luftstroms, in welchem sie brennt, und dafs das Maximum der Leuchtkraft immer erreicht wird, wenn die Geschwindigkeit des Luftstroms gerade eben hinreicht, das Entweichen unverbrannter rufsiger Theilchen zu verhüten: mit anderen Worten, ein Lichtmaximum wird von einer Gasflamme erhalten, wenn dieselbe, alles Uebrige gleich gesetzt, gerade unter dem *Rufspunkt* gehalten wird.

Diese Bedingung des Helligkeitsmaximum sicherte man sich bei den folgenden Bestimmungen sorgfältig dadurch, dafs man mittelst des Hahnes *d* die Zulassung der äufsern Luft und dadurch die Geschwindigkeit des Stroms in dem Schornstein *b* regulirte und dabei den Hahn *c* ganz offen liefs. Wenn dagegen die Experimentirflamme unter atmosphärischem Druck brennen sollte, wurde der Hahn *d* entfernt, so dafs für den Zutritt der Luft eine weite Oeffnung da war, während der Strom durch den Schornstein mittelst des Hahns *c* regulirt ward. Das Ende der gasliefernden Röhre *e* war zu einer kreisrunden Oeffnung von 1,5 Mllm. Durchmesser verengt und somit ein Brenner von solcher Gröfse gebildet, dafs nicht nur der Austritt des Gases aus *e* mit mehr als den kleinst möglichen Druck verhindert war, sondern auch der Druckunterschied zwischen dem Gase in *e* und der Luft in dem Glascylinder practisch derselbe bei allen Beobachtungen war. Bei den ersten Versuchen hatte man bedeutend mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dafs sich das bei der Verbrennung entstehende Wasser in den vom Schornstein *b* zum Behälter führenden Röhren verdichtete, während sich der Hahn *c* und das Kautschuckglied zwischen *c* und *k* ungehörig erhitzten. Um diese Schwierigkeiten zu heben, wurde das Kautschuckgelenk mit einem dünnen Becher *l* umgeben, welcher voll heifsen Wassers gehalten ward, während zur Vervollständigung der Abkühlung und der Auffangung des verdichteten Wassers zwei doppelhalsige Flaschen (von denen nur *m* in der Figur abgebildet ist) in Gefäfse mit kaltem Wasser eingetaucht waren. Durch Röhren aus vulkanisirtem Kautschuck von hinreichender Stärke um, wenn sie fast luftleer gemacht wurden, dem Zusammendrücken zu widerstehen, war *m* mit *F* und dieses mit der Luftpumpe verbunden.

Jede Beobachtungsreihe wurde folgendermafsen angestellt. Die Normalflamme *B* wurde angezündet und so regulirt, dafs sie etwa 6 bis 7 Kubikfufs Gas pro Stunde verzehrte. Der absolute Gasverbrauch dieser Flamme war offenbar nicht wesentlich, wenn nur der Gang des Verbrauchs

und die Umstände der Verbrennung sich während der Dauer jeder Versuchsreihe nicht änderten. Diese Constanz in dem Gange und den Umständen der Verbrennung sicherte man sich durch den Regulator *A*. Nachdem der Hahn *c* geschlossen, und der Druck in *F* auf etwa 6 Zoll Quecksilber herabgebracht worden, wurde *d* entfernt, *c* ein wenig geöffnet und die Experimentirflamme mittelst eines kleinen, durch die vom Hahn *d* hinterlassene Oeffnung eingeführten Wachsstocks angezündet. Nun wurde der letztere Hahn wieder angeschraubt und langsam gedreht, um allen Luftzutritt bis auf den nothwendigen abzuschneiden, während zugleich *c* langsam geöffnet ward, um den Druck im Glascylinder und in *F* gleich zu machen. Bei dieser Druckverminderung in dem Glascylinder war es natürlich nöthig, die Gröfse der Oeffnung zu verringern, durch welche das Gas aus dem Gasmesser in den Brenner trat, und diefs geschah durch den Mikrometerhahn *i*. Nun liefs man den Druck in *F* steigen, bis er den niedrigsten Punkt erreichte, bei welchem eine Beobachtungsreihe gemacht werden sollte; auf diesem Punkt wurde er dann durch fortwährendes Arbeiten mit der Luftpumpe constant erhalten. Nachdem hiermit der Gasverbrauch der Experimentirflamme genau auf stündlich 0,65 Kubikfufs ajustirt, und alles fremde Licht aus dem Zimmer entfernt worden, machte man eine vorläufige Beobachtung über die Leuchtkraft der Experimentirflamme, verglichen mit der der Normalflamme. Wegen der allmählichen Erhitzung des die Experimentirflamme umgebenden Apparats erlitt die Temperatur und folglich die Helligkeit der letzteren eine allmähliche und nicht unerhebliche Steigerung, welche etwa eine Stunde anhielt, wo dann die Leuchtkraft vollkommen constant ward. Sobald diese Constanz erreicht war, wurden 20 Beobachtungen über die Leuchtkraft angestellt. Darauf liefs man den Druck in *F* bis zu dem Punkt steigen, bei welchem die nächsten Beobachtungen gemacht werden sollten. Man ajustirte den Gasverbrauch wieder sorgfältig auf stündlich 0,65 Kubikfufs und machte abermals 20 photometrische Beobachtungen. Aehn-

liche Beobachtungsreihen bei höherem Druck bis hinauf zum vollen Druck der Atmosphäre vervollständigten die Untersuchung.

In den folgenden Tafeln ist die Leuchtkraft der Normalflamme gleich 100 angenommen, während die Zahlen in den verschiedenen Columnen die Helligkeit der Experimentirflamme, verglichen mit diesem Normalmaafs, vorstellen. Bei allen Beobachtungsreihen war der Gasverbrauch der Experimentirflamme stündlich 0,65 Kubikfufs, gemessen unter dem atmosphärischen Druck.

Erste Reihe.

No. der Beobachtung	Leuchtkraft der Experimentirflamme gegen die der Normalflamme = 100. Druck der Luft im Behälter. Zolle Quecksilber.					
	6,6	9,6	14,6	19,9	24,9	29,9
1	1,0	6,4	24,2	63,4	90,2	119,9
2	1,0	6,4	24,4	63,4	90,1	119,6
3	1,1	6,5	24,1	63,1	90,0	119,3
4	1,0	6,5	24,1	63,1	89,8	119,2
5	1,1	6,5	24,1	63,3	90,4	119,5
6	1,2	6,6	24,2	63,1	90,4	119,6
7	1,2	6,5	24,2	63,2	90,2	119,4
8	1,1	6,5	24,4	63,2	90,1	119,6
9	1,2	6,4	24,4	63,4	90,1	119,5
10	1,1	6,5	24,4	63,3	90,0	119,5
11	1,1	6,5	24,1	63,5	89,8	119,7
12	1,2	6,5	24,2	63,5	89,8	119,9
13	1,1	6,6	24,2	63,6	89,7	120,2
14	1,2	6,5	24,4	63,6	89,9	120,5
15	1,1	6,5	24,3	63,8	90,0	120,6
16	1,0	6,5	24,2	64,0	90,0	120,6
17	1,1	6,4	24,1	64,1	89,8	120,7
18	1,1	6,5	24,1	64,0	89,7	120,7
19	1,0	6,5	24,2	63,8	89,9	120,8
20	1,1	6,5	24,1	63,8	90,0	120,6
Mittel	1,10	6,5	24,2	63,5	90,0	119,97

Zweite Reihe.

No. der Beobachtung	Leuchtkraft der Experimentirflamme gegen die der Normalflamme = 100. Druck der Luft im Behälter. Zolle Quecksilber.										
	10,2	12,2	14,2	16,2	18,2	20,2	22,2	24,2	26,2	28,2	30,2
1	4,3	14,6	23,6	35,1	44,0	56,8	72,9	86,3	95,6	108,1	117,5
2	4,2	14,6	23,7	35,1	44,2	56,8	72,9	86,3	95,5	108,1	117,5
3	4,3	14,6	23,7	35,1	44,2	56,5	72,9	86,3	95,5	108,6	118,4
4	4,3	14,6	23,6	34,9	44,2	56,8	72,9	86,8	95,4	108,6	118,4
5	4,2	15,0	23,6	35,1	44,2	56,5	72,6	86,8	95,1	108,1	118,4
6	4,3	15,0	23,6	34,9	44,2	56,5	72,9	87,1	95,5	109,0	118,4
7	4,2	15,0	23,7	35,1	44,0	56,8	72,6	87,1	95,7	109,0	118,4
8	4,3	15,0	23,7	34,9	44,0	56,8	72,9	87,1	95,9	109,5	118,8
9	4,2	15,0	23,7	34,9	44,2	56,8	73,2	86,8	95,8	109,0	118,8
10	4,3	15,0	23,5	34,7	44,2	57,0	73,2	86,8	95,8	109,5	119,4
11	4,2	14,9	23,5	34,7	44,2	57,0	72,9	86,8	95,9	108,6	119,4
12	4,2	14,9	23,6	34,7	44,4	56,8	72,9	86,8	95,9	108,6	119,4
13	4,3	15,0	23,7	34,9	44,4	56,8	72,9	87,1	95,9	108,1	119,9
14	4,3	15,0	23,6	34,7	44,6	57,0	73,2	87,1	96,0	108,1	119,9
15	4,2	15,0	23,7	34,9	44,6	56,8	72,9	87,1	95,9	108,6	119,4
16	4,2	15,0	23,6	35,1	44,6	57,0	72,2	86,8	95,7	109,0	119,4
17	4,3	15,0	23,5	35,1	44,6	56,8	72,6	87,1	95,7	108,6	118,8
18	4,3	15,0	23,5	34,9	44,4	56,8	72,9	86,8	95,9	108,6	118,4
19	4,3	14,9	23,6	34,9	44,6	57,0	73,2	86,8	95,6	108,1	118,4
20	4,3	15,0	23,5	34,9	44,6	56,8	73,2	87,1	95,9	108,6	117,5
Mittel	4,3	14,9	23,6	34,9	44,4	56,8	72,9	86,8	95,7	108,6	118,8

Um diese beiden Beobachtungsreihen in directeren Vergleich mit einander und den folgenden Bestimmungen zu bringen, wird es zweckmäfsig seyn, die mittleren beobachteten Zahlen zu reduciren auf eine normale Leuchtkraft, bei welcher das Licht unter dem Maximum-Druck, d. h. dem vollen Druck der Atmosphäre, gleich 100 gesetzt ist. Man erhält dann folgende Zahlen.

Erste Reihe.

Luftdruck im Behälter. Zolle Quecksilber	Mittlere Leuchtkraft	
	beobachtet	reducirt
29,9	119,97	100,0
24,9	90,0	75,0
19,9	63,5	52,9
14,6	24,2	20,2
9,6	6,5	5,4
6,6	1,1	0,9

Zweite Reihe.

Luftdruck im Behälter. Zolle Quecksilber	Mittlere Leuchtkraft	
	beobachtet	reducirt
30,2	118,8	100,0
28,2	108,6	91,4
26,2	95,7	80,6
24,2	86,8	73,0
22,2	72,9	61,4
20,2	56,8	47,8
18,2	44,4	37,4
16,2	34,9	29,4
14,2	23,6	19,8
12,2	14,9	12,5
10,2	4,3	3,6

Diese Zahlen zeigen, dafs selbst die natürlichen Schwankungen des atmosphärischen Drucks eine Veränderung in der von Gasflammen ausgesandten Lichtmenge bewirken; und da eine solche Veränderung aus technischem Gesichtspunkt von Interesse ist, so schien es mir wichtig genug,

Zweite Reihe.

No. der Beobachtung	Leuchtkraft der Experimentirflamme gegen die der Normalflamme = 100. Druck der Luft im Behälter. Zolle Quecksilber.										
	10,2	12,2	14,2	16,2	18,2	20,2	22,2	24,2	26,2	28,2	30,2
1	4,3	14,6	23,6	35,1	44,0	56,8	72,9	86,3	95,6	108,1	117,5
2	4,2	14,6	23,7	35,1	44,2	56,8	72,9	86,3	95,5	108,1	117,5
3	4,3	14,6	23,7	35,1	44,2	56,5	72,9	86,3	95,5	108,6	118,4
4	4,3	14,6	23,6	34,9	44,2	56,8	72,9	86,8	95,4	108,6	118,4
5	4,2	15,0	23,6	35,1	44,2	56,5	72,6	86,8	95,1	108,1	118,4
6	4,3	15,0	23,6	34,9	44,2	56,5	72,9	87,1	95,5	109,0	118,4
7	4,2	15,0	23,7	35,1	44,0	56,8	72,6	87,1	95,7	109,0	118,4
8	4,3	15,0	23,7	34,9	44,0	56,8	72,9	87,1	95,9	109,5	118,8
9	4,2	15,0	23,7	34,9	44,2	56,8	73,2	86,8	95,8	109,0	118,8
10	4,3	15,0	23,5	34,7	44,2	57,0	73,2	86,8	95,8	109,5	119,4
11	4,2	14,9	23,5	34,7	44,2	57,0	72,9	86,8	95,9	108,6	119,4
12	4,2	14,9	23,6	34,7	44,4	56,8	72,9	86,8	95,9	108,6	119,4
13	4,3	15,0	23,7	34,9	44,4	56,8	72,9	87,1	95,9	108,1	119,9
14	4,3	15,0	23,6	34,7	44,6	57,0	73,2	87,1	96,0	108,1	119,9
15	4,2	15,0	23,7	34,9	44,6	56,8	72,9	87,1	95,9	108,6	119,4
16	4,2	15,0	23,6	35,1	44,6	57,0	72,2	86,8	95,7	109,0	119,4
17	4,3	15,0	23,5	35,1	44,6	56,8	72,6	87,1	95,7	108,6	118,8
18	4,3	15,0	23,5	34,9	44,4	56,8	72,9	86,8	95,9	108,6	118,4
19	4,3	14,9	23,6	34,9	44,6	57,0	73,2	86,8	95,6	108,1	118,4
20	4,3	15,0	23,5	34,9	44,6	56,8	73,2	87,1	95,9	108,6	117,5
Mittel	4,3	14,9	23,6	34.9	44,4	56,8	72,9	86,8	95,7	108,6	118,8

Um diese beiden Beobachtungsreihen in directeren Vergleich mit einander und den folgenden Bestimmungen zu bringen, wird es zweckmäfsig seyn, die mittleren beobachteten Zahlen zu reduciren auf eine normale Leuchtkraft, bei welcher das Licht unter dem Maximum-Druck, d. h. dem vollen Druck der Atmosphäre, gleich 100 gesetzt ist. Man erhält dann folgende Zahlen.

Erste Reihe.

Luftdruck im Behälter. Zolle Quecksilber	Mittlere Leuchtkraft	
	beobachtet	reducirt
29,9	119,97	100,0
24,9	90,0	75,0
19,9	63,5	52,9
14,6	24,2	20,2
9,6	6,5	5,4
6,6	1,1	0,9

Zweite Reihe.

Luftdruck im Behälter. Zolle Quecksilber	Mittlere Leuchtkraft	
	beobachtet	reducirt
30,2	118,8	100,0
28,2	108,6	91,4
26,2	95,7	80,6
24,2	86,8	73,0
22,2	72,9	61,4
20,2	56,8	47,8
18,2	44,4	37,4
16,2	34,9	29,4
14,2	23,6	19,8
12,2	14,9	12,5
10,2	4,3	3,6

Diese Zahlen zeigen, dafs selbst die natürlichen Schwankungen des atmosphärischen Drucks eine Veränderung in der von Gasflammen ausgesandten Lichtmenge bewirken; und da eine solche Veränderung aus technischem Gesichtspunkt von Interesse ist, so schien es mir wichtig genug,

eine beson ere Reihe von Beobachtungen innerhalb oder nahe innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen des Barometerstandes zu unternehmen. Um hiebei eine gröfsere Empfindlichkeit in den Ablesungen des Drucks zu erlangen wurde der Quecksilbermanometer durch ein Wassermanometer ers t, dessen Angaben jedoch bei den folgenden Resultaten in Zolle Quecksilber verwandelt worden sind.

Dritt eihe.

No. der Beobachtung	Leuchtkraft der Experimentirflamme gegen die der Normalflamme = 100.			
	Druck der Luft im Behälter. Zolle Quecksilber			
	27,2	28,2	29,2	30,2
1	70,1	75,5	77,8	83,7
2	70,1	74,5	77,8	84,1
3	70,4	73,8	78,8	84,1
4	70,1	73,8	79,9	83,7
5	70,1	73,8	77,8	83,7
6	70,4	74,2	77,8	83,7
7	70,1	73,8	77,8	83,4
8	70,1	74,2	77,8	83,4
9	70,4	74,5	80,2	83,4
10	70,1	74,5	80,2	83,4
11	70,1	74,8	79,8	83,0
12	70,4	74,8	79,2	83,0
13	70,1	74,5	80,5	82,7
14	70,4	74,8	78,8	83,0
15	70,4	75,5	79,8	82,7
16	70,2	75,5	79,8	83,0
17	70,1	75,5	78,8	83,0
18	70,7	75,5	80,2	83,4
19	70,7	75,5	79,8	83,4
20	70,7	75,1	80,5	83,7
Mittel	70,3	74,7	79,2	83,4

Reducirt man die Mittelwerthe dieser Resultate, wie zuvor, auf das Maximum Standmaafs von 100, so erhält man folgende Zahlen.

Dritte Reihe.

Luftdruck im Behälter. Zolle Quecksilber	Mittlere Leuchtkraft	
	beobachtet	reducirt
30,2	83,4	100,0
29,2	79,2	95,0
28,2	74,7	89,6
27,2	70,3	84,3

Hieraus ist klar, dafs die Verbrennung einer Gasmenge, die beim Barometerstand von 30 Zoll so viel Licht giebt als 100 Kerzen, nur dem Licht von 84,3 Kerzen gleich kommt, wenn das Barometer auf 28 Zoll steht. Eine solche Veränderung in der Helligkeit der Gasflammen mit den Schwankungen des Barometers mufs offenbar der gewöhnlichen Bestimmungsweise der Leuchtkraft des Gases entgehen, in sofern das Normallicht, mit welchem die Gasflamme verglichen wird, auch demselben Einflufs unterworfen ist. Obgleich also das relative Licht des Gases verglichen mit dem von Kerzen fast oder ganz unverändert bleiben kann, hängt doch der absolute Leuchtwerth desselben sehr ab von dem Barometerstand am Orte, wo es brennt. Eine Gasmenge, welche in London ein Licht gleich dem von 100 Kerzen liefert, würde, in München verbrannt, nur eine Leuchtwirkung von wenig mehr als 91 Kerzen geben; und zur Beleuchtung der Stadt Mexico verwandt, würde ihre Helligkeit auf die von 61,5 Kerzen herabsinken. Diese Zahlen sind unabhängig von der Volumsveränderung durch Verminderung des Drucks. Wenn man gleiche Volume desselben Gases in London und Mexico verbrennte, würden die Leuchtwirkungen sich wie 100 : 46,2 verhalten, gleiche Temperaturen an beiden Orten vorausgesetzt.

Aus dem Anblick der obigen drei Beobachtungsreihen erhellt die Thatsache, dafs die Verdünnung der Luft vom atmosphärischem Drucke abwärts eine gleichförmige Lichtverminderung hervorbringt bis der Druck auf etwa 14 Zoll Quecksilber gesunken ist, unterhalb welcher Gränze die

Leuchtkraft in einem weniger raschen Gange abnimmt. Diese Gleichförmigkeit der Relation zwischen Druck und Helligkeit wird deutlicher ersichtlich aus den Fig. 1 und 2 Taf. III, in denen die Helligkeit durch die Ordinaten, und der Druck durch die Abscissen, gemessen vom Anfang *B*, vorgestellt ist. Wenn daher die Helligkeit einfach dem Druck proportional wäre, würden die Helligkeitscurven zusammenfallen mit der in Fig. 1 von *A* nach *B* gezogenen Diagonale. Insofern aber die Lichtschwächung rascher als die Druckverminderung ist, fallen die Linien *AC* und *AD*, welche die experimentellen Resultate der ersten und zweiten Beobachtungsreihe repräsentiren, zwischen die Diagonale und die dem Punkte *A* entsprechende Ordinate. Die Fig. 2 Taf. III zeigt die Resultate der dritten Beobachtungsreihe, wobei, um es möglichst deutlich zu machen, nur derjenige Theil des Quadrats gegeben ist, durch welchen die experimentelle Linie *AB* geht. Die Linie *AC* in Fig. 1 Taf. III repräsentirt die mittleren Resultate der ersten Beobachtungsreihe, und die Linie *AD* die der zweiten. Aus einem Blick auf beide Reihen ersieht man, dafs die Linien nicht nur nahe coïncidiren, sondern auch, dafs sie, bis herab zu 14 Zoll, nicht sehr von einer geraden Linie abweichen. Diefs entspringt offenbar aus einer gleichen oder fast gleichen Licht-Abnahme für jede gleiche Druck-Abnahme bis herab zu 14 Zoll, unter welchem Druck beide Linien merklich von ihrer früheren Richtung abweichen, zum Beweise einer Aenderung in dem Gange der Helligkeitsverminderung. Die mittleren Resultate der drei Beobachtungsreihen geben annähernd 5,1 Proc. der Helligkeit bei 30 Zoll Druck als Licht-Abnahme für jede Druckverminderung von einem Zoll Quecksilber bis herab zu 14 Zoll. Die folgenden Tafeln zeigen die wirklich beobachtete Leuchtkraft, verglichen mit der aus dieser Constanten berechneten.

Druck. Zolle Quecksilber	Leuchtkraft	
	beobachtet	berechnet
	Erste Reihe.	
29,9	100	100
24,9	75,0	74,5
19,9	52,9	49,0
14,6	20,2	22,0
9,6	5,4	— 3,5
6,6	0,9	— 18,8
	Zweite Reihe.	
30,2	100	100
28,2	91,4	89,8
26,2	80,6	79,6
24,2	73,0	69,4
22,2	61,4	59,2
20,2	47,8	49,0
18,2	37,4	38,8
16,2	29,4	28,6
14,2	19,8	18,4
12,2	12,5	8,2
10,2	3,6	— 2,0
	Dritte Reihe.	
30,2	100	100
29,2	95,0	94,9
28,2	89,7	89,8
27,2	84,4	84,7

Die punktirten Linien in den Fig. 1 und 2 Taf. III stellen die nach obigen Tafeln berechnete Helligkeit dar. Oberhalb 14 Zoll Druck weichen die experimentellen Linien nirgends in ihrem Laufe mehr von der berechneten Linie ab als nach den gewöhnlichen Fehlern der Versuche zu erwarten wäre. Das Gesetz der Lichtabnahme von Gasflammen durch Verringerung des Drucks von 30 Zoll Quecksilber bis 14 kann demnach so gefafst werden: *Von* 100 *Licht-Einheiten, ausgesandt von einer Gasflamme, welche in Luft unter einem Druck von* 30 *Zoll Quecksilber brennt, werden durch jede Druckverminderung von einem Zoll Quecksilber* 5,1 *Einheiten ausgelöscht. Folglich ist die Schwä-*

chung der Leuchtkraft direct proportional der Verringerung des atmosphärischen Drucks.

Es mufs jedoch bemerkt werden, dafs die obigen Bestimmungen die Constante 5,1 nur für diejenige Qualität von Gas feststellen, mit welcher die Versuche angestellt wurden. Es blieb noch zu untersuchen, ob eine Flamme von anders beschaffenem Gase auf dasselbe Abnahmeverhältnifs zurückzuführen sey. Daher wurde eine vierte Reihe von Beobachtungen gemacht, und zwar mit einem in solchen Grade naphthalisirten Gase, dafs es fast die doppelte Leuchtkraft besafs. Der Gasverbrauch der Experimentirflamme war wie zuvor 0,65 Kubikfufs stündlich. Es wurden folgende Resultate erhalten.

Vierte Reihe.

No. der Beobachtung	Leuchtkraft der Experimentirflamme gegen die der Normalflamme = 100. Druck im Behälter, Zolle Quecksilber					
	6,9	9,9	14,9	19,9	24,9	29,9
1	1,0	7,3	28,0	55,6	85,3	114,0
2	1,0	7,2	28,0	55,5	85,2	114,0
3	1,1	7,2	28,1	55,6	85,2	114,1
4	1,0	7,3	28,2	55,6	85,3	114,2
5	1,0	7,5	28,1	55,8	85,3	114,5
6	0,9	7,5	28,1	55,9	85,5	114,6
7	0,9	7,2	28,2	55,8	85,6	114,8
8	1,0	7,2	28,2	55,7	85,6	114,9
9	0,9	7,2	28,1	55,9	85,5	115,1
10	1,0	7,3	28,2	55,9	85,7	115,2
11	1,1	7,4	28,3	55,5	85,4	115,2
12	1,1	7,5	28,3	55,4	85,3	115,3
13	0,9	7,5	28,3	55,5	85,7	115,5
14	0,9	7,6	28,5	55,2	85,7	115,4
15	0,9	7,5	28,3	55,3	85,5	115,4
16	1,0	7,6	28,3	55,1	85,9	115,5
17	1,0	7,6	28,4	55,2	85,0	115,5
18	1,1	7,5	28,4	55,3	85,0	115,4
19	1,1	7,5	28,5	55,3	85,0	115,2
20	1,1	7,6	28,3	55,7	85,6	115,2
Mittel	1,00	7,42	28,24	55,54	85,58	114,95

Die folgende Tafel, aus der obigen berechnet, zeigt, dafs diese Resultate vollkommen übereinstimmen mit denen, die mit nicht-naphthalisirtem Gase angestellt wurden, zum Beweise, dafs der Gang der Helligkeitsabnahme in verdünnter Luft gleich ist für alle Kohlenwasserstoffgase von jeglicher Qualität. Die beiden letzten Columnen sind fast identisch bis herab zu 14,9 Zoll Druck.

Luftdruck. Zolle Quecksilber	Mittlere Leuchtkraft.		Leuchtkraft berechnet
	beobachtet	reducirt	
29,9	114,95	100	100
24,9	85,58	74,4	74,5
19,9	55,54	48,3	49,0
14,9	28,24	24,5	23,5
9,9	7,42	6,4	— 2,0
6,9	1,02	0,9	— 17,3

Diese Reihe wurde fortgesetzt bis herab zu 4,6 Zoll Druck; allein die Leuchtkraft der Flamme war dann nicht mehr durch das Photometer zu messen.

β. Einfluſs der Zusammendrückung.

Die vorhergehenden Versuche haben bei Verringerung des Luftdrucks eine sehr merkwürdige Lichtabnahme an Kerzen- und Gasflammen dargethan; es war nun interessant den Einfluſs der Verdichtung der Luft auf dieselben Flammen zu untersuchen. Beim Beginn dieser Untersuchung boten sich beträchtliche Schwierigkeiten dar, weil es zuvörderst nöthig ward ein gasförmiges Brennmaterial zu verlassen, da man dieses nicht ohne sehr complicirte Apparate in dem nöthigen Grade comprimiren und dann unter einem gleichförmigen Druck durch einen Brenner ausströmen lassen konnte. Ich wurde dadurch veranlafst, zu starren oder flüssigen Brennmaterialien zu greifen, deren Unregelmäfsigkeiten noch dadurch erhöht werden, dafs die Verbrennungskammer nothwendig kleiner seyn mufs, damit ihre Wände einen hohen Druck besser ertragen können. Diese Schwierigkeiten auf dem Wege genauer Bestimmungen sind indefs

keineswegs die bedeutendsten, denn es zeigte sich bald, dafs sowohl Kerzen- als Oelflammen bei einer irgend beträchtlichen Vergröfserung des atmosphärischen Drucks grofse Mengen von rufsiger Materie ausstiefsen, deren Bildung sich durch keinen Luftzug verhindern liefs, den man in dem Schornstein des Apparats hervorbringen konnte. Obwohl nun die Helligkeit der Flammen bedeutend zunahm, so war doch diese Zunahme viel geringer, als es bei einer vollständigeren Verbrennung der Fall gewesen seyn würde. In der That leuchtete es alsbald ein, dafs die Bestimmungen der Helligkeitszunahme durch Compression in einer Weise gemacht werden mufsten, genau umgekehrt wie die, welche bei den entsprechenden Bestimmungen in verdünnter Luft angewandt wurde; denn während im letzteren Fall die Versuche mit Flammen gemacht wurden, die unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre mit kohligen Theilchen gesättigt waren, zeigte es sich im ersteren nothwendig mit Flammen anzufangen, welche bei gewöhnlichem Druck sehr schwach oder gar nicht leuchtend waren. Die Wirkung comprimirter Luft, eine Ausscheidung von Kohlentheilchen in der Flamme zu veranlassen, ist so grofs, dafs eine kleine Alkohollampe, welche unter gewöhnlichem Druck mit rein blauer Flamme brannte, stark leuchtend wurde, als man sie unter einem Druck von vier Atmosphären versetzte, und es ist kaum zu bezweifeln, dafs sie unter einem Druck von fünf oder sechs Atmosphären eben so leuchten würde als Wallrath beim Brennen unter atmosphärischem Druck.

Der angewandte Apparat, welcher in Fig. 2 Taf. II abgebildet ist, war dem im ersten Theile dieser Untersuchung angewandten sehr ähnlich. *A* ist der Regulator, welcher den Zufluſs des Gases zu der Normalflamme regulirt. *HH* ist das wie zuvor eingerichtete Photometer, und *aa* sind die Platten, Stäbe und Schrauben zum sicheren Verschluſs der Enden des Glascylinders, welcher die Experimentirflamme enthält. Der verhältnifsmäfsig dünne und weite Cylinder, der bei den Versuchen mit verdünnter Luft angewandt ward, war hier ersetzt durch einen starken Glas-

cylinder *D* von 12 Zoll Länge, 2 Zoll innerem Durchmesser und $\frac{5}{8}$ Zoll Wanddicke. *e* ist die Lampe, welche die Experimentirflamme liefert; sie steht auf einem Stabe *l*, welcher durch eine Stopfbüchse in der Bodenplatte geht und mittelst dieser in jede Höhe gestellt werden kann. *b* und *c* sind Glasschornstein und Hahn, eingerichtet wie zuvor, ausgenommen dafs *c* sich auf einmal in freie Luft öffnet. Das Innere von *D* ist durch die Röhre *i* mit dem Druckmesser *G* verknüpft, während der Hahn *d* durch die Röhre *f* mit dem Behälter *F* der comprimirten Luft communicirt. *E* ist eine Druckpumpe, die durch die Röhre *K* mit *F* in Gemeinschaft steht. Durch die Einschaltung des Behälters *F* liefs sich in dem Cylinder *D* ein sehr constanter Druck unterhalten.

Die Versuche wurden in folgender Weise gemacht. Nachdem der Deckel *a* abgenommen und *F* mit comprimirter Luft beladen worden, wurde durch den Hahn *d* ein schwacher Luftstrom in *D* geleitet. Dann wurde die Lampe *e* angezündet, und, während der Hahn *c* ganz offen war, der Deckel *a* fest aufgeschraubt. Die Zulassung der Luft durch *d* wurde nun so regulirt, dafs in dem Schornstein *b* der zur Erlangung eines Lichtmaximums der Experimentirflamme erforderliche Grad von Luftzug hervorgebracht ward. Nachdem die Flamme etwa eine halbe Stunde gebrannt hatte, so dafs das umgebende Glas auf eine Temperatur gelangt war, die späterhin einigermafsen constant blieb, wurde eine Reihe photometrischer Beobachtungen gemacht. Der Austritt der Luft durch den Hahn *c* wurde langsam vermindert, während *d* ganz offen war, um eine freie Communication oder folglich eine Druckgleichheit zwischen dem Behälter *F* und dem Cylinder *D* herzustellen. Der vom Manometer *G* angezeigte Druck wurde nun durch mehr oder weniger rasches Arbeiten an der Pumpe *E* so ajustirt, als zu der nächsten Beobachtungsreihe erforderlich war. In Praxis wurde es für unmöglich befunden, mit derselben Flüssigkeit in der Lampe irgend eine Beobachtungsreihe über eine gröfsere Strecke als *eine* Atmosphäre auszudehnen, weil

die Experimentirflamme unter höherem Druck zu rufsen anfing, wenn sie unter niederem eine mefsbare Leuchtkraft besafs.

Wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten, bin ich nur im Stande gewesen zwischen einer und zwei Atmosphären genügende Bestimmungen zu erhalten. Bei diesen Bestimmungen wurde die Lampe mit Amylalkohol gespeist, einer Flüssigkeit, welche, während sie unter dem Druck von *einer* Atmosphäre eine wahrnehmbare Lichtmenge in der Experimentirflamme lieferte, unter zwei Atmosphären ohne Rufs brannte, obgleich sie unter etwas höherem Druck unverbrannte Kohle abzuscheiden begann. Es wurden folgende Resultate erhalten.

No. der Beobachtung	Leuchtkraft der Experimentirflamme gegen die der Normalflamme = 100. Druck im Behälter. Zolle Quecksilber		
	29,7	59,7	59,5
1	21,0	55,6	55,3
2	21,0	56,2	55,4
3	21,2	56,3	55,3
4	21,1	56,3	55,4
5	21,2	56,1	55,4
6	21,1	56,0	55,3
7	21,2	56,0	55,4
8	21,5	55,9	55,5
9	21,6	55,6	55,5
10	21,6	55,4	55,5
11	21,0	55,4	55,3
Mittel	21,2	55,9	55,4

Die Zahlen nähern sich den berechneten in Uebereinstimmung mit dem für geringen Druck als den der Atmosphäre gegebenen Gesetz, somit dieses Gesetz bis zu zwei Atmosphären bestätigend, wie aus folgendem Vergleich zu ersehen, worin die beobachteten Zahlen auf das Standmaafs 100 unter atmosphärischem Druck reducirt sind.

Druck	Leuchtkraft	
	beobachtet	berechnet
1 Atmosphäre	100	100
2 Atmosphären I	263,7	253
2 Atmosphären II	261,3	253

Fernere Bestimmungen, durch welche die Leuchtkraft bei drei und vier Atmosphären verglichen ward, lieferten weit von diesem Gesetze abweichende Resultate, ergaben nämlich eine viel raschere Lichtzunahme; allein, da die Veranlassung zu Beobachtungsfehlern bei diesen höheren Drucken sehr anwächst, so lege ich sehr wenig Vertrauen auf diese Zahlen, welche ich dessenungeachtet hier in derselben Form wie in der letzten Tafel angebe. Bei diesen Versuchen war die Lampe gefüllt mit einer Mischung von fünf Theilen Wein-Alkohol und einem Theil Amylalkohol. Mit dieser Mischung gefüllt, besafs die Flamme unter gewöhnlichem Luftdruck keine wahrnehmbare Leuchtkraft.

Druck	Leuchtkraft	
	beobachtet	berechnet
3 Atmosphären	409	406
4 Atmosphären	959	559

Beim Bestreben, die Ursachen dieser Helligkeitsveränderungen nachzuweisen, wird es zweckmäfsig seyn, zunächst die allgemeinen Bedingungen zu betrachten, von welchen das Licht von Flammen abhängt. Die Helligkeit der Flammen, die insgemein als künstliche Lichtquellen benutzt werden, entspringt aus zwei Ursachen, nämlich erstens aus dem Glühen kleiner, in der Hülle der Flamme schwebender Kohlentheilchen, und zweitens aus dem Glühen der gasigen Stoffe. Die letztere Helligkeitsquelle liefert insgemein wahrscheinlich nicht mehr als ein Procent der gesammten Lichtmenge; folglich entspringt fast die Gesammtheit des unter gewöhnlichen Umständen von Flammen ge-

lieferten Lichts, wie H. Davy zuerst ausgesprochen[1]) aus dem Glühen solider kohliger Stoffe. Bei sehr niedrigen Drucken wird jedoch das von den glühenden Gastheilchen ausgesandte Licht vorwaltender, und da dieses Licht nicht wesentlich vom Druck beeinflufst wird, so bewirkt es die Abweichung von dem Gesetz der Lichtschwächung, welche aus den unteren Enden der Linien *AC* und *AD* Fig. 1 Taf. III ersichtlich ist.

Um einen klaren Begriff von dem Mechanismus einer Kerzen- oder Gasflamme zu erlangen, müssen wir uns denken: erstens einen Kern von Gas oder Dampf, welcher Kohlenwasserstoffe enthält, und zweitens eine Hülle von glühender Materie, die dicht an ihrer Aufsenseite von atmosphärischer Luft umgeben ist. Der beständige Zufluſs von Gas oder Dampf zu dem Kern zwingt den Inhalt desselben die glühende Hülle zu durchbrechen, an deren inneren Wand diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche nicht in einer hellen Rothgluth existiren können, entweder eine Zersetzung in leichten Kohlenstoff und freie Kohle erleiden, oder eine unvollkommne Verbrennung zu Wasser, Kohlenoxyd und freier Kohle erfahren, oder endlich eine vollkommne Verbrennung zu Wasser, Kohlenoxyd und selbst Kohlensäure, ohne Abscheidung freier Kohle. Die Natur der Zersetzung oder Verbrennung, welche diese Kohlenwasserstoffe erleiden, wenn sie mit der glühenden Hülle in Berührung kommen, hängt sonach offenbar ab von der Sauerstoffmenge, welche zu dem Innern der Hülle Zutritt erlangt; ist diese Menge unzulänglich, den gesammten Kohlenstoff in Kohlenoxyd zu verwandeln, so wird der Rückstand gefällt und die Flamme wird eine mehr oder weniger leuchtende; wogegen, wenn die vorhandene Sauerstoffmenge hinreichend ist, nach der Verbrennung des Wasserstoffs, den gesammten Kohlenstoff in Kohlensäure oder auch nur in Kohlenoxyd überzuführen, kein Licht aus dem Glühen von Kohlentheilchen erzeugt wird.

Nun ist wohl bekannt, dafs das Licht jeder Flamme

1) *Philosph. Transact.* 1817 *p.* 64.

verstärkt werden kann, wenn die Zahl der gleichzeitig in denselben schwebenden Kohlentheilchen vergrößert wird, vorausgesetzt, daſs diese Theilchen verzehrt werden, bevor sie die Flamme verlassen, und nicht als Ruſs entweichen. Ich habe auch anderswo gezeigt [1]), daſs das Licht von Gasflammen, und ohne Zweifel auch das von Kerzen und Oel, sehr abhängt von der Hitze der Flamme. Die Temperaturerhöhung, welche durch bloſses Erhitzen der einen Gaslampe zugeführten Luft mittelst der groſsen Hitze der Flamme selbst hervorgebracht wird, ist hinreichend das Licht um 67 Procent zu verstärken, ohne daſs mehr Gas verzehrt wird. Sind nun solches die nothwendigen Bedingungen zur *Verstärkung des Lichts*, so braucht kaum hinzugesetzt zu werden, daſs die umgekehrten Umstände, nämlich Abnahme der gleichzeitig in der Flamme vorhandenen Kohlentheilchen, unvollkommne Verbrennung, die ein Entweichen unverbrannter Kohle gestattet, und Abnahme der Temperatur in der Flamme, eine verringerte Helligkeit zur Folge haben.

Eine der ersten Ursachen, welche sich natürlich darbietet, um die Lichtverminderung bei abnehmendem atmosphärischem Druck zu erklären, ist die verringerte Sauerstoffmenge in einem gegebenen Volum des (die Verbrennung) unterhaltenden Mediums, welche die Verbrennung unvollkommen macht und dadurch entweder ein Entweichen unverbrannter Kohlentheilchen veranlaſst oder ihre Verwandlung in Kohlenoxyd, statt in Kohlensäure herbeiführt. Der Effect des ersten Falls wäre eine directe Verminderung der Helligkeit, während der zweite die Wirkung hätte, das Licht indirect zu schwächen durch Verringerung der Temperatur der Flamme. Eine sorgfältige Betrachtung einer Gas- oder Kerzenflamme, die in einer allmählich verdünnten Atmosphäre brennt, liefert nicht die geringste Anzeige von Rauch oder von erhöhter Tendenz russige Stoffe auszuscheiden; im Gegentheil, die Neigung zu rauchen nimmt offenbar mit fortschreitender Verdünnung ab, während andrerseits durch

1) *Ure's Dictionary* 1860, *Article* »*Coalgas.*«

die Thatsache, dafs mit einer Erhöhung des Drucks über den der Atmosphäre hinaus die rufslosesten Flammen rufsig werden, die Annahme äufserst unhaltbar wird, als sey das Entweichen unverbrannter Kohle eine der Ursachen der verminderten Helligkeit in verdünnten Atmosphären. Ob dabei insofern eine unvollkommne Verbrennung stattfinde, dafs Kohlenoxyd statt Kohlensäure entweiche, läfst sich nicht entscheiden und erfordert eine eigene Untersuchung. In der That, die allmähliche Verschiebung des leuchtenden Theils der Flamme durch das eigenthümliche Blau des Kohlenoxyds deutet auf eine vermehrte Erzeugung dieses Gases und giebt folglich der Veraussetzung einigen Halt, dafs es unverbrannt entweiche und damit die Temperatur der Flamme erniedrige.

Um diesen Punkt zu entscheiden, sammelte ich Proben von den Gasen, die aus dem Schornstein *b*, Fig. 1 Taf. II, der Experimentirflamme entweichen. Diese Flamme war hierbei die einer Wallrathkerze, die erst unter dem atmosphärischen Druck und dann unter dem Druck von nur 8 Zoll Quecksilber brannte. Die Gase wurden erstlich, zur Absorption der Kohlensäure, mit ätzendem Kali behandelt, dann mit einem gleichen Volum von elektrolytischem Wassergase verpufft und darauf mit einem Ueberschufs von Wasserstoffgas. Die Verpuffung mit dem Wassergase bewirkte keine Contraction, zum Beweise der Abwesenheit von Kohlenoxyd. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Gase von der unter atmosphärischem Druck brennenden Kerze.

	Gasvolume	Temperatur
Angewandtes Gas	256,0	7°,0 C.
Nach Absorption der Kohlensäure	238,1	7 ,0
Nach Verpuffung mit elektrolytischem Gase	238,0	7 ,0
Nach Zumischung von Wasserstoffgas	373,7	7 ,0
Nach Verpuffung	283,6	7 ,0

II. Gase von der unter 8 Zoll Quecksilber brennenden Kerze.

	Gasvolume	Temperatur
Angewandtes Gas	290,8	7°,1 C.
Nach Absorption der Kohlensäure	267,2	7 ,1
Nach Verpuffung mit elektrolytischem Gase	267,3	7 ,1
Nach Zumischung von Wasserstoffgas	457,8	7 ,1
Nach Verpuffung	367,9	7 ,1

Diese Zahlen geben folgende procentische Zusammensetzung der beiden Gasproben:

	I	
Stickstoff	81,28	81,58
Sauerstoff	11,73	10,30
Kohlensäure	6,99	8,12
Kohlenoxyd	0,00	0,00
	100,00	100,00

Diese Resultate beweisen, dafs in beiden Fällen kein Entweichen von unverbranntem Brennmaterial stattfand, und dafs folglich *die Lichtschwächung in verdünnten Atmosphären nicht von irgend einer unvollkommnen Verbrennung herrührt.*

Zusammengenommen mit den Versuchen in verdichteter Luft, in welcher die unvollkommene Verbrennung, begleitet von der Ausscheidung rufsiger Materie sehr hervortretend war, führen diese Data zu dem merkwürdigen Schlufs, dafs *Zusammendrückung der Luft die Verbrennung gasiger Stoffe weniger vollkommen macht,* und dafs, wenigstens innerhalb gewisser Gränzen, *die Verbrennung einer Flamme desto vollkommner ist, je lockerer die Atmosphäre, in welcher sie brennt.*

Sonach ist klar, nicht nur dafs keine Lichtschwächung aus unvollkommner Verbrennung in verdünnten Atmosphären entspringen kann, sondern auch dafs keine Temperaturerniedrigung aus derselben Ursache herzustammen vermag.

Eine andere Ursache der Schwächung des Lichts bei Verbrennung in verdünnten Atmosphären und der Verstärkung desselben bei Verbrennung in verdichteten könnte in einem etwaigen Unterschiede der Temperatur der Flamme in beiden Fällen gesucht werden. Es ist wohl bekannt, dafs, wenn man Luft aus einem Gefäfs in ein Vacuum entweichen läfst, eine bedeutende Temperatursenkung in dem Gefäfse erfolgt, aus welcher sie entweicht; und insofern die gasigen Verbrennungsproducte ein gröfseres Volum in verdünnten Atmosphären einnehmen als in verdichteten, kann es kaum bezweifelt werden, dafs der pyrometrische Wärme-Effect einer Flamme bis zu einem gewissen Grade

verringert werden mufs durch Verdünnung des Mediums, in welchem sie brennt; defsungeachtet kann dieser Effect fast oder ganz neutralisirt werden, durch die geringere Erkaltung, welche die verdünnte Atmosphäre verursacht.

Um diesen Punkt aufzuhellen, wurde eine Spirale von Platindraht in einer Wasserstoffflamme bis zur sichtbaren Rothgluth erhitzt; als darauf die Luft rings um die Flamme und den Draht erhitzt wurde, konnte keine merkliche Veränderung in der Temperatur des Platins wahrgenommen werden. Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer Alkoholflamme gemacht, und mit demselben Erfolg. Eine Spirale von Platindraht wurde unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht und durch einen Volta'schen Strom in sichtbare Rothgluth versetzt; als darauf die Glocke ausgepumpt ward, steigerte sich das Glühen des Platins allmählich fast bis zur Weifsgluth. Bei Wiederhineinlassen von Luft, sank es auf dunkle Rothgluth herab, zum Beweise, dafs die erkaltende Wirkung der verdünnten Luft viel schwächer ist als die der Luft unter gewöhnlichem Druck. Während sonach die innerhalb einer gegebenen Flamme erzeugte Temperatur durch Verdünnung erniedrigt wird, hindert derselbe Procefs das Entweichen der Wärme nach aufserhalb; das scheinbare Resultat ist also, dafs die wirkliche Temperatur der Flamme nur wenig Veränderung erleidet, und so bestätigt sich H. Davy's Schlufs, dafs *Verdünnung und Verdichtung, wenigstens innerhalb gewisser Gränzen, keinen bedeutenden Einflufs auf die Hitze der Flamme ausüben.*

Obgleich eine Untersuchung über zwei der möglichen Ursachen der Lichtabnahme bei Verbrennung in verdünnten Atmosphären sonach keine Erklärung des Phänomens geliefert hat, so weiset doch eine derselben indirect auf das hin, was, glaube ich, die Veränderung der Leuchtkraft bedingt. Wenn es wahr ist, dafs die Verbrennung in lockeren Atmosphären vollständiger ist als in dichteren, so folgt, dafs das Licht einer rauchlosen Flamme abnehmen mufs mit einer Verminderung des Drucks, weil bei einer vollkommneren

Verbrennung, d. h. bei freierem Zutritt des Sauerstoffs zu jedem Theil der Flamme, eine Abnahme der innerhalb der Flamme ausgeschiedenen, unverbrannten Kohle und folglich eine verringerte Lichtentwicklung stattfinden mufs. In der That, das Ansehen der Experimentirflamme während des Fortschritts der Verdünnung einerseits und der Verdichtung andererseits kann schwerlich einen Zweifel bei dem Beobachter darüber hinterlassen, dafs die Veränderung der Helligkeit wesentlich abhängt von der Zulassung des Sauerstoffs zu demjenigen Theil der Flammenhülle, wo die Kohlentheilchen für gewöhnlich ausgeschieden werden, und wo also die Helligkeit ihren Sitz hat. Dafs Zulassung von Sauerstoff oder Luft zu dem Innern einer leuchtenden Flamme die Helligkeit derselben bedeutend vermindert und practisch selbst vernichtet, ist längst bekannt und bei den Drahtnetz- und Bunsen'schen Brennern, worin Hitze und nicht Licht der Zweck der Gasverbrennung ist, sogar benutzt. Allein es läfst sich fragen: Welche Umstände bei der Verbrennung einer Flamme in verdünnter Luft es dann seyen, die den Eintritt einer gröfseren als der gewöhnlichen Menge Luft in das Innere der Flamme begünstigen? Hierauf kann erwiedert werden, dafs es bei solcher Verbrennung zwei Umstände giebt, die beide direct dieses Resultat herbeizuführen trachten. Der erste dieser Umstände und derjenige, von welchem meiner Meinung nach fast der ganze Effect herrührt, ist die gröfsere Beweglichkeit der *verdünnten* Gase, welche die Flammengase rascher mit der äufseren Luft vermischen mufs als es sonst geschehen würde. Der zweite Umstand ist die allmähliche, wenn auch langsame Volumsvergröfserung der Flamme bei Abnahme des atmosphärischen Drucks, wodurch die Flamme allmählich der äufseren Luft eine gröfsere Berührungsfläche darbietet. Die Volumvergröfserung der Flamme bei verminderten Druck ist bei einer Wallrathkerze auffallender sichtbar als bei Gas. Wenn eine solche Kerze unter einem Druck von zwei Atmosphären brennt, zeigt ihre Flamme das Ansehen einer scharfen Kornähre (*spike*), kaum von einem Viertelzoll im Durch-

messer an ihrem unteren und breitesten Theil, während ihre Spitze sich in dem dichten Rauch verliert, der von dem oberen Theil der Flamme ausgeht. Wenn nun der Druck verringert wird, wächst der Durchmesser der Aehre zusehends, besonders um ihre Mitte herum, bis beim Druck von einer Atmosphäre die Flamme ihr gewöhnliches Ansehen annimmt. Verdünnt man die Luft weiter, so vergröfsert die Flamme ihren Querdurchmesser auch weiter, bis sie, bei etwa 6 Zoll Quecksilberdruck, fast kugelrund wird, mit einem Durchmesser von etwa drei Viertelzoll.

Da nun bei den vorhin beschriebenen photometrischen Versuchen die Menge des Brennmaterials in der Flamme constant gehalten ward, so folgt, dafs die Vergröfserung der äufseren Oberfläche der Flamme die Umstände der Verbrennung so abändern mufs, dafs die constante Menge des Brennmaterials mit einer allmählich wachsenden Menge von Sauerstoff in Berührung kommt. Dafs selbst unter gewöhnlichen Umständen eine grofse Menge Luft Zutritt zu dem Innern von Gas- und Kerzenflammen erlangt, ist durch die interessanten Untersuchungen über die Gase dieser Flammen bewiesen, welche neuerlich Hilgard [1]) (welcher 64 Proc. Stickgas im Innern einer Kerzenflamme fand) und Landolt [2]) (welcher 66 Proc. Stickgas im Innern einer Gasflamme entdeckte) angestellt haben; niemals fanden diese Beobachter Sauerstoff in dem leuchtenden Theil der Flamme, obwohl sie ihn im blauen oder nicht leuchtenden Theil nachwiesen. Ich meine daher, dafs diese Folgen der Druckverminderung, nämlich die erhöhte Beweglichkeit der Gase und das vergröfserte Volum der Flamme, ganz hinlänglich sind, die aus Druckveränderungen des unterhaltenden Mediums entspringenden Helligkeitsveränderungen zu erklären, und dafs *diese Veränderungen der Leuchtkraft hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, abhängen von dem leichten Zutritt oder comparativen Ausschlufs des atmosphärischen Sauerstoffs, in Bezug auf das Innere der Flamme.*

1) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XCII, S. 129.
2) Pogg. Ann. Bd. XCIX, S. 389.

Schliefslich kann der Einfluſs des atmosphärischen Drucks auf die Phänomene der Verbrennung so zusammengefaſst werden.

1. Der Gang der Verbrennung von Kerzen und anderen ähnlichen Brennstoffen, deren Flammen auf der Verflüchtigung und der Erglühung brennbarer Theile in Berührung mit atmosphärischer Luft beruhen, wird nicht wahrnehmbar von dem Druck des (die Verbrennung) unterhaltenden Mediums geändert.

2. Der Gang der Verbrennung von sich selbst unterhaltenden Brennstoffen (*self-supporting combustible*), wie die Zeit-Zünder, hängt ab von der Schnelligkeit des Schmelzens der entzündlichen Mischung, welche Schnelligkeit verringert wird durch ein rascheres Entfernen der erhitzten Gase von der Oberfläche der Mischung. Deshalb ist der Gang der Verbrennung von Substanzen dieser Art abhängig von dem Druck des Mediums, in welchem sie verbrannt werden. Bei Zeit-Zündern sind die Zunahmen der Verbrennungszeit proportional den Abnahmen im Druck des umgebenden Mediums.

3. Die Helligkeit gewöhnlicher Flammen hängt von dem Druck des sie unterhaltenden Mediums ab, und innerhalb gewisser Gränzen ist die Abnahme der Leuchtkraft direct proportional der Abnahme des atmosphärischen Drucks.

4. Die Veränderungen der Leuchtkraft von Flammen durch Aenderungen im Druck des sie unterhaltenden Mediums sind hauptsächlich, wenn nicht gänzlich, abhängig von dem leichten Zutritt oder comparativen Ausschluſs des atmosphärischen Sauerstoffs, in Bezug auf das Innere der Flamme.

5. Bis zu einer gewissen Minimum-Gränze herab ist die Verbrennung der Flammen desto vollständiger, je verdünnter die Atmosphäre ist, in welcher sie brennen.

VII. *Ueber eine eigenthümliche Stromtheilung bei Entladung der Leidner Batterie; von Feddersen.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. a. d. Ber. der K. Sächs. Ges. d. Wissensch.)

Um die Elektricitätsbewegung, welche bei Entladung eines elektrischen Condensators stattfindet, im Einzelnen näher kennen zu lernen, habe ich ein Galvanometer und ein Dynamometer construirt, welche im Gegensatz zu den meisten der früher gebräulichen Instrumente selbst sehr starken Batterieentladungen bei kurzem gut leitendem Schliefsungsbogen den Durchgang gestatten, ohne einen Schaden zu erleiden [1]). Mit beiden Instrumenten habe ich bemerkens-

1) Das Wesentliche liegt besonders in der vollkommenen Isolirung der einzelnen Windungen von einander. Durch Umwickeln der über 1^{mm} dicken Kupferdrähte mit Kautschuck ist dieſs erreicht.

Ferner findet sich beim Dynamometer die wesentliche Einrichtung, daſs die bifilar aufgehängte bewegliche Rolle mit der übrigen Leitung durch Spitzen in Berührung steht, welche in Quecksilber tauchen, das mit verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,25 übergossen ist. Das logarithmische Decrement läſst sich hierbei leicht unter 0,01 erhalten. Es ist jedoch veränderlich und muſs daher bei Vergleichung von Versuchen unter einander häufig in Rechnung gezogen werden.

Die beiden Instrumente zeigen nach der Regel, daſs bei Veränderung der elektrischen Spannung das Dynamometer quadratische Werthe von denen des Galvanometers liefert, übereinstimmende Ablenkungen, und können dadurch die Richtigkeit ihrer Angaben bestätigen. Im folgenden Beispiel ist die Entladung von 10 Flaschen durch einen gegen 180^{m} langen Kupferdraht bewerkstelligt

Schlagweite.	Ablenkung des Galvan.	Dynamom.
4^{mm}	85,0	520
3^{mm}	65,7	303
2^{mm}	47,0	156
1^{mm}	26,3	44

Bei den Messungen am Galvanometer tritt der Uebelstand ein, daſs sich im Magneten zuweilen durch eine Entladung die magnetische Axe etwas verschiebt. Beobachtungen, nach denen solche Verschiebung der magnetischen Axe sich herausstellt, wie es besonders beim Beginn einer

werthe Resultate erlangt, doch möchte ich zunächst nur auf das Galvanometer und eine besondere Art der Verwendung desselben aufmerksam machen.

Es ist bekannt, dafs, wenn in einer sehr kurzen Zeit eine Elektricitätsmenge durch den Leitungsdraht einer Galvanometerrolle hindurchgeht, der Bogen, um welchen der Magnet bei der ersten Elongation aus seiner Ruhe hinausgeworfen wird, dieser Elektricitätsmenge proportional ist. Da die Entladung einer Leidener Flasche immer nur eine gegen die Schwingungsdauer eines Magnets kurze Zeit in Anspruch nimmt, so ist nach der Theorie der Bogen, um welchen der Magnet bei der ersten Elongation gedreht wird, der entladenen Elektricitätsmenge proportional [1]).

Will man hiernach ein Galvanometer einfach zu Quantitätsmessungen hindurchgehender Elektricitätsmengen gebrauchen, so würde man einen mit Spiegel versehenen, an einem Coconfaden hängenden Magnet benutzen, man würde denselben mit einem starken Kupferdämpfer und dann mit einer Drahtrolle umgeben, durch welche der elektrische Strom fliefsen kann, ohne von Windung zu Windung durchzubrechen. Die Construction desjenigen Galvanometers, wodurch ich die eigenthümliche Stromtheilung beobachtet habe, ist auf solche Weise ausgeführt worden mit der einzigen Ausnahme, dafs statt *einer* Rolle *zwei gleiche* Drahtrollen angebracht waren, die sich symmetrisch gegen den Magnet stellen liefsen, so dafs beim Durchfluſs derselben Elektricitätsmenge die eine Rolle dem Magnet dasselbe Drehungsmoment gab, als die andere.

Zum Zweck der Untersuchung wurden die beiden gleichen Rollen dieses Galvanometers an einer Stelle des Schlie-

Beobachtungsreihe stattfindet, müssen als unbrauchbar verworfen werden, weil es sich zeigt, dafs ihre Werthe nicht in eine Reihe sonst gleicher Beobachtungswerthe hineinpassen.

1) Die Beobachtungen zeigen in der That eine Proportionalität der Ausschläge mit der entladenen elektrischen Oberfläche, sowie eine Zunahme mit zunehmender Schlagweite (vergl. die vorhergehende Anmerkung).

fsungsbogens so eingeschaltet, dafs sie neben einander von dem elektrischen Strome durchlaufen werden mufsten, indem der Strom sich zwischen beiden Rollen theilte. Jede Rolle bildete auf diese Weise einen Zweig zur andern.

Die Drahtenden der Rollen liefsen sich nun auf zweierlei Weise mit der Hauptleitung verbinden:

1) Die Verbindung war so, dafs der Strom beide Rollen in gleichem Sinn durchlief. Da die beiden Rollen sowohl einander an Windungszahl gleich, als auch symmetrisch gegen den Magnet gestellt waren, so kann ich den erhaltenen Ausschlag

$$A = a + b$$

setzen, wo A die ganze entladene Elektricitätsmenge, dagegen a die durch die eine Rolle gehende, b die durch die andere Rolle gehende Elektricitätsmenge bezeichnet.

2) Die Verbindung war so, dafs der Strom die Rollen in entgegengesetztem Sinne durchlief, also die eine Rolle den Magnet nach der entgegengesetzten Seite zu drehen suchte, als die andere. Ich erhielt hier den Ausschlag $a-b$. Setze ich

$$a - b = B,$$

so ist es klar, dafs $B < A$ seyn mufste. Hatte ich die beiden Rollen mit ihren Zuleitungsdrähten genau gleich gemacht, so gab die Beobachtung, wie nicht anders zu erwarten war, $B = 0$.

Bei der letzten Anordnung unter (2), wo gar keine Ablenkung stattfand, schaltete ich nun in jeden Zweig einen kurzen verdünnten Raum ein, welchen die Elektricität durchbrechen mufste. Die Endigungen der Drähte, oder um mich kürzer auszudrücken, die Elektroden waren an jeder dieser beiden Untersuchungsstellen eine Fläche und ihr gegenüberstehend eine Spitze; jedoch war die Anordnung so getroffen, dafs der Weg von der inneren Flaschenbelegung zur äufseren Belegung in dem einen Zweige mit der Richtung von Fläche zu Spitze, in dem andern Zweige umgekehrt mit der Richtung von Spitze zu Fläche zusammenfiel.

Durch diese Einschaltungen, sey es nun durch die ent-

gegengesetzte Anordnung von Fläche und Spitze, sey es durch eine Verschiedenheit in der Länge der Luftstrecken, konnte die Leitungsfähigkeit der beiden Zweige eine verschiedene geworden seyn. Ich hätte demnach erwarten können, dafs der Ausschlag einen Werth zwischen Null und *A* zeigen würde.

So oft ich aber den Entladungsstrom bei diesem Arrangement durch den gut leitenden Schliefsungsbogen gehen liefs, erhielt ich einen Ausschlag, welcher *C* heifsen möge, der nicht allein den Werth *A* erreichte, wie ich ihn erhalten haben würde, wenn die Elektricität einfach von Fläche zu Spitze durch den einen Zweig allein abgeflossen wäre, sondern den Werth *A* sogar um ein Vielfaches übertraf.

In einem Falle, den ich als Beispiel herausnehme, erhielt ich als Mittel aus zehn Beobachtungen:

A	*C*
21,7	230

Hier beträgt der Ausschlag *C* mehr als das 10fache von *A*. Doch selbst auf das 16fache von *A* habe ich den Ausschlag durch Einschaltung jener beiden luftverdünnten Räume steigen sehen, während die gleichzeitige Controle durch das Funkenmikrometer oder durch ein anderes in der Hauptleitung aufgestelltes Galvanometer ergab, dafs die Quantität der schliefslich entladenen Elektricitätsmenge bei allen Anordnungen wesentlich dieselbe war.

Satt verdünnter Luft habe ich an jeder Unterbrechungsstelle zwischen Fläche und Spitze auch Flüssigkeiten einzuschalten versucht, und bei gut leitendem Schliefsungsbogen ebenfalls für *C* einen mehrfach gröfseren Werth von *A* erhalten, sowie den Sinn des Ausschlags in derselben Weise gefunden, nämlich so, als wenn ein positiver Strom sich von Fläche zu Spitze bewegte. Zugleich schien der Ausschlag gröfser und die Explosionserscheinung des Funkens an den beiden Unterbrechungsstellen stärker zu werden mit abnehmendem Leitungsvermögen der Flüssigkeit.

Eine eingehendere Untersuchung dieser eigenthümlichen Ausschlagsvermehrung unter verschiedenen Umständen habe

ich jedoch nur mit verdünnter Luft als unterbrechendem Medium angestellt. Die Beobachtung hat mir folgende Resultate geliefert.

1) Mit dem Grade der Luftverdünnung nahm auch die Ausschlagsvermehrung ab.

2) Eine geringe Verschiedenheit in der Länge der Unterbrechungsstellen war ohne wesentlichen Einfluſs auf den Ausschlag; Ungleichheiten oder Discontinuitäten, die an anderen Stellen der Zweig- oder Hauptleitung vorkamen, schienen gröſseren Einfluſs üben zu können.

3) Mit Vergröſserung der elektrischen Oberfläche bei constanter Schlagweite nahm die Ausschlagsvermehrung (jedoch nicht einfach proportional, sondern langsamer) zu.

4) Auch mit Vergröſserung der Schlagweite bei constanter elektrischer Oberfläche nahm die Ausschlagsvermehrung zu.

5) Der Widerstand des Schlieſsungsbogens war von dem allergröſsten Einfluſs auf die Ausschlagsvermehrung; mit wachsendem Widerstande nahm dieselbe unter sonst gleichen Umständen ab, und bei dem Gränzwiderstande [1]) war der Ausschlag keine Vermehrung mehr, sondern dann fand sich.

$$C < A.$$

6) Wurde der Widerstand noch weiter über den Gränzwiderstand hinaus vermehrt, so wurde nicht nur die *Gröſse* der Ablenkung selbst sehr variabel (obschon sie immer $< A$ blieb), sondern schliefslich ward auch *die Seite, nach welcher der Ausschlag erfolgte, wechselnd und unbestimmt;* zugleich hatte die Licht- und Farbenerscheinung bei der Entladung im luftleeren Raume einen ganz anderen Charakter angenommen.

Hier möchte man wohl die Frage aufwerfen, wie jene bedeutende Vermehrung des Ausschlages durch eine Entladung in einem gut leitenden Schlieſsungsbogen bei dem von mir getroffenen Arrangement zu erklären sey.

1) Ueber den Gränzwiderstand, bei welchem die oscillatorische Entladung in die continuirliche übergeht, s. diese Berichte XIII S. 13.

Gaugain hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs der Inductionsstrom mit verschiedener Leichtigkeit einen luftverdünnten Raum durchbricht, wenn in einem Falle die positive Elektricität von einem beschränkten Punkte zu einer ausgedehnten Oberfläche, im anderen Falle umgekehrt von einer ausgedehnten Fläche zu einem beschränkten Punkte der Leitung strömen mufs [1]). Wenn man nun bei meinen Versuchen eine ungleiche Theilung des Stromes in beiden Rollen annimmt, so ist ein einfaches ungleiches Abfliefsen der Elektricität doch nicht im Stande, den bedeutenden Ausschlag zu erklären. Denn wenn im günstigsten Falle der Theilung — den die Wahrnehmung einer Lichterscheinung an den *beiden* Unterbrechungsstellen sogar noch ausschliefst [2]) — die Elektricität durch einen Zweig allein ab-

1) Wenn das Princip von Gaugain zur Sonderung entgegengesetzter Ströme nicht nur empfohlen, sondern auch schon angewandt ist, so gehe ich vorläufig doch weder auf seine Beobachtungen, noch auf die von Riefs in den Berl. Monatsber. Juni 1855 veröffentlichten Beobachtungen näher ein, weil ich keine vollständige Uebereinstimmung der beiden Beobachter, sey es in ihren Resultaten, sey es in der Deutung derselben, finde. Nur soviel will ich bemerken, dafs die von Riefs nach dem Gaugain'schen Princip an der Leidener Flasche gemachten Beobachtungen am Leichtesten mit meinen Beobachtungen in Einklang zu bringen sind.

2) Falls sich der Strom in bestimmter Weise zwischen den beiden Zweigen theilte, müfste das Dynamometer, an die Stelle des Galvanometers gesetzt, über das Verhältnifs der Theilung Aufschlufs geben können. Ich liefs daher unter sonst gleichen Umständen eine mit Galvanometer und Funkenmikrometer als gleich befundene Elektricitätsmenge einmal *ohne* Anwesenheit der luftverdünnten Räume in den beiden Zweigen sich zwischen der Dynamometerrolle theilen, wobei ich als Mittel aus zehn Beobachtungen den Ausschlag

103

erhielt, ein andermal sich *mit* Anwesenheit der beiden luftverdünnten Räume in den beiden Zweigen theilen, wobei ich den Dynamometerausschlag

40

im Mittel erhielt.

Wenn die Elektricitätsbewegung in beiden Fällen genau dieselbe wäre und der Strom sich im ersten Falle in einem gleichen Verhältnifs, im zweiten in einem ungleichen aber *constanten* Verhältnifs zwischen

flösse, so könnte doch durch ein einmaliges einfaches Abfliefsen nur ein Ausschlag von der Gröfse A zu Stande kommen, während der Versuch ein Vielfaches von A liefert.

Ich will mich auf eine Erklärung hier nicht weiter einlassen, sondern nur bemerken, dafs ich anders keine Möglichkeit der Erklärung einsehe, als wenn man die Annahme eines einfachen, sey es continuirlichen, sey es discontinuirlichen, Abfliefsens aufgiebt, und seine Zuflucht nimmt zu der Theorie der Oscillationen [1]).

Zusatz. Beschreibung des im Vorstehenden erwähnten Apparats.

AB, Taf. II Fig. 3, ist ein Glascylinder, auf der einen Seite durch die Glasplatte P, auf der andern durch die Messingfassung M luftdicht geschlossen. Ein Rohr p mit Hahn, sowie eine Barometerprobe m dienen zum Herstellen und zum Bestimmen der Luftverdünnung. Auf P wie auf M befindet sich ferner eine Stopfbüchse (s), durch welche sich der Draht ed, respective fg, luftdicht hin und her schieben läfst. Der eine Draht endigt im Innern des Glascylinders in der Platte g, der andere ebendort in der Spitze d; aufserdem ist der letztere auf seiner halben Länge bis zur äufsersten Spitze hin mit einer isolirenden Schicht überzogen, die Spitze selbst endigt in einer freien sehr kleinen Fläche. Auf der Mittte des Glascylinders befindet sich ferner eine Fassung (aa), durch welche luftdicht ein Draht geht, der die Platte c in einer zum Drahte d senkrechten Lage festhält. Die Rückseite der Platte c ist mit isolirender Sub-

beiden Dynamometerrollen theilte, so müfste bei dem Ausschlage 40 in jedem Momente durch den einen Zweig 11 Proc., durch den andern 89 Proc. gegangen seyn, während bei dem Ausschlage 103 durch jede Rolle 50 Proc. gehend angenommen werden. Dies Raisonnement gilt auch bei Annahme von Oscillationen, *wenn* überhaupt ein von der Stromstärke unabhängiges constantes Theilungsverhältnifs existirt, ein Punkt, über den ich bis jetzt noch nichts Bestimmtes aussagen kann. Das unter 6. angeführte Resultat, sowie die Beobachtungen von Riefs und Gaugain scheinen eher dagegen zu sprechen.

1) Vergl. diese Berichte XI, S. 171 u. f., sowie Pogg. Ann. 113 S. 438 u. f.

stanz überzogen, ebenso der Draht *h*, welcher senkrecht in die Platte eingeschoben ist; nur die Endigung der Spitze dieses Drahtes ist frei.

Durch die Klemmschraube *b* kann man nun die Fläche *c* und die Spitze *h* mit dem Funkenmikrometer und durch diefs mit dem Innenbeleg der Batterie in Verbindung setzen. Da *e* und *f* durch zwei *gleiche* angelöthete Drähte, die kürzer oder länger, gerade ausgespannt oder beide in gleicher Weise spiralförmig aufgewunden seyn können, schliefslich wieder zu einer Hauptleitung, (welche zum Aufsenbeleg leitet) zusammengeführt werden, so müfste die Elektricität der geladenen Batterie sich in jedem Moment gleichmäfsig zwischen den beiden Wegen *cde* etc. und *hgf* etc. theilen, *wenn* der Uebergangswiderstand auf der Strecke *cd* und *hg* in jedem Momente und bei jeder Stromrichtung gleich wäre.

VIII. *Zur Kenntnifs des Verwesungsprocesses; von H. Karsten.*

Zweiter Beitrag.

Oxydation der in der Atmosphäre enthaltenen gasförmigen Kohlenstoffverbindungen.

Die von mir im Bd. 109, S. 346 dieser Annalen mitgetheilten Versuche über die Oxydation kohlenstoffhaltiger, organischer Verbindungen lieferten den Beweis, dafs diese Körper mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur sich zu Kohlensäure und Wasser verbinden, dafs die Gegenwart von stickstoffhaltigen Verbindungen, welche bisher die Chemie anzunehmen für nöthig hielt, um den Verwesungsprocefs einzuleiten, nicht von Bedeutung für den Oxydationsprocefs ist, dafs selbst reine

Kohle in der Luft auch bei gewöhnlicher Temperatur, nur langsamer sich zu Kohlensäure oxydirt, wie dieſs durch Erhöhung der Temperatur in beschleunigter Weise geschieht.

Ferner zeigte ich dort, daſs auch unter Wasser befindliche organische Kohlenstoffverbindungen mit dem Sauerstoffe der Luft in hinreichende Berührung gebracht, Kohlensäure geben und zwar in gröſserer Menge als im trocknen Zustande. Bei unvollkommener Einwirkung des Sauerstoffgases gehen sie in diesem Zustande in Fäulniſs über, d. h. sie geben neben Kohlensäure auch Kohlenwasserstoffgase und andere gasförmige, bisher meistens nicht genau bekannte Verbindungen; während sie bei vollkommenem Abschlusse des Sauerstoffs unverändert bleiben [1]).

Es blieb nun nach dem Abschlusse jener Untersuchungen noch übrig zu bestimmen, wie sich diese gasförmigen Kohlenstoffverbindungen des Fäulniſsprocesses und die neben ihnen in der Atmosphäre vorhandenen dampfförmigen und festen organischen Körper (Riechstoffe etc.) während ihrer Verbreitung in der Atmosphäre verhalten; welche für den Lebensproceſs des thierischen Organismus (als Miasmen) von so hoher Bedeutung sind.

Schon die Ergebnisse jener Arbeit machten es höchst wahrscheinlich, daſs auch diese Kohlenstoffverbindungen in Berührung mit freiem Sauerstoffe in ähnlicher Weise wie jene verändert werden würden, doch schien es mir im Interesse der Wissenschaft erwünscht, durch das Experiment diese Vermuthung zu bestätigen.

Zwei Methoden boten sich zu diesem Zwecke dar, die als sich einander ergänzend, beide auszuführen waren.

Erstens nämlich muſs atmosphärische Luft, welche flüchtige Kohlenstoffverbindungen enthält, wenn sie durch eine

1) Daſs auch durch lebende Pflanzen unter gewissen Umständen Kohlenwasserstoff- und Kohlenoxyd-Gas ausgeschieden wird, wurde während der Ausführung der hier mitgetheilten Versuche durch Boussingault (*Compt. rendus Nov.* 1861) nachgewiesen, so wie Pasteur andererseits auf eine gröſsere Quantität fester organischer Stoffe, welche in der bewegten Atmosphäre sich schwebend erhalten, aufmerksam gemacht hat. (*Annales de chimie* 1862 *Jan.*)

Kette von abwechselnd mit atmosphärischer Luft und mit Kalkwasser angefüllten Behältern geleitet wird, an jeden der letzteren so lange Kohlensäure abgeben, bis alle in ihr enthaltenen Kohlenstoffverbindungen gänzlich oxydirt sind und zwar in den ersten Behältern gröfsere in den letztern geringere Mengen von Kohlensäure, wenn die zwischen ihnen eingeschalteten lufterfüllten Räume, gleich grofs sind.

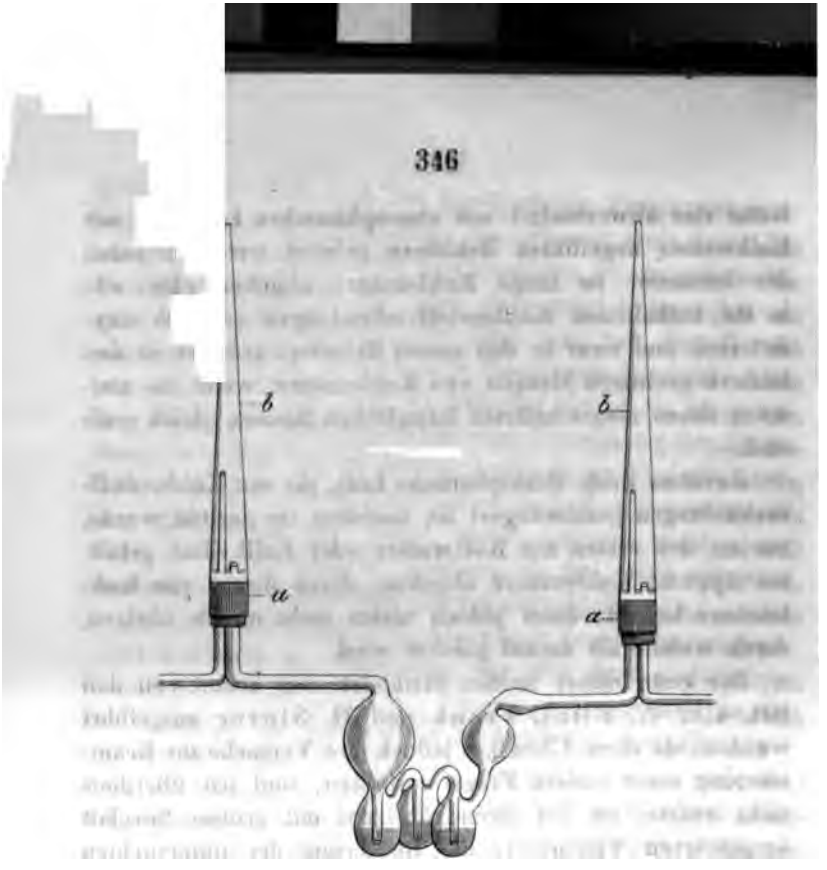
Zweitens mufs atmosphärische Luft, die mit Kohlenstoffverbindungen geschwängert ist, nachdem sie geglüht wurde, nur an den ersten mit Kalkwasser oder Kalihydrat gefüllten Apparat Kohlensäure abgeben, durch diesen von Kohlensäure befreit, dann jedoch nichts mehr an die übrigen, durch welche sie darauf geleitet wird.

Die erste dieser beiden Methoden war schon von den HH. Ch. W. Eliot, Frank und H. Storer ausgeführt worden; da diese Chemiker jedoch ihre Versuche zur Beantwortung einer andern Frage anstellten, und ich überdiefs nicht wufste, ob bei ihren, übrigens mit grofser Sorgfalt ausgeführten Versuchen, die Berührung der untersuchten Luft mit den zur Verbindung der verschiedenen Apparate angewendeten organischen Substanzen (Kork, Kautschuck), welche nothwendiger Weise das Resultat trüben mufsten, vermieden worden war, wiederholte ich selbst dieselben.

Die umstehende Figur zeigt einen der mit Kalkwasser gefüllten Apparate, deren ich mich mehrerer, zu einer zusammenhängenden Kette verbunden, zu meinen Versuchen bediente. Der Pfropfen *a* ist mit einer hinreichenden Schicht von Quecksilber bedeckt, um die durch das aufgesetzte Rohr *b* hindurchstreichende atmosphärische Luft an der Berührung mit demselben zu hindern.

Das Quecksilber wird durch die sehr langausgezogene Spitze des Rohres *b* in dasselbe vermittelst eines anderen, ähnlichen, noch länger und dünner ausgezogenen, als Stechheber dienenden Rohres eingefüllt.

Vor dem Füllen der Apparate mit Kalkwasser wurde die darin enthaltene Luft durch kohlensäurefreie Luft er-



setzt; ebenso wurde das Rohr *b*, welches zwei Apparate mit einander verbindet, sogleich nach dem Aufsetzen auf den Pfropfen vermittelst eines langausgezogenen Rohres mit kohlensäurefreier Luft gefüllt, dann das Quecksilber hineingefüllt, hierauf wieder in dasselbe entkohlensäuerte Luft hineingetrieben (um die etwa während der letzten Operation hineingetretene atmosphärische Luft zu entfernen) und dann dasselbe sofort in der Mitte seiner lang ausgezogenen Spitze rasch zugeschmolzen.

Die zur Untersuchung durch den Apparat geleitete Luft wurde nicht hindurchgesogen, sondern hineingedrückt, wodurch um so mehr der Eintritt von Luft an einer etwa nicht schliefsenden Verbindungsstelle vermieden wurde [1]).

1) Uebrigens war bei dem Beginne des Versuches der ganze Apparat vollkommen luftdicht hergestellt, und es trat keine Lockerung der Verschlüsse während der Dauer des Versuches ein.

Bei der Ausführung der ersten Methode, ungeglühte atmosphärische Luft durch den Apparat zu leiten, die dann, während der andauernden Oxydation der in ihr enthaltenen Kohlenstoffverbindungen, in allen, besonders aber in den ersten Apparaten etwas kohlensauren Kalk erzeugen mufste, ersetzte ich eins der kleinen Röhren *b* durch ein sehr grofses 200 Cubikcentimeter enthaltendes Rohr, in welchem sich, falls meine Voraussetzung richtig war, eine gröfsere Menge von Kohlensäure bilden mufste, als in den kleinen Röhren, mithin der auf diefs Rohr folgende mit Kalkwasser gefüllte Apparat nach Beendigung des Versuches mehr kohlensauren Kalk enthalten mufste, als der zunächst vorhergehende.

120 Liter Luft wurden so langsam, in einzelnen Blasen, durch den Apparat hindurchgepreſst, dafs in 12 Stunden etwa 5 Liter hindurchgingen.

Um diese zu dem Versuche verwendete atmosphärische Luft von der in ihr enthaltenen Kohlensäure zu reinigen, wurde dieselbe, bevor sie in das Kalkwasser trat, durch drei mit Kalihydrat gefüllte Apparate geleitet.

Wie früher (Bd. 109, S. 349) beschrieben, bildet sich nicht der weifse undurchsichtige Niederschlag von kohlensaurem Kalke an den Wandungen des Glasrohres bei der Eintrittsstelle der Kohlensäure in das Kalkwasser, wenn die in dasselbe eintretende Menge Kohlensäure sehr geringe ist (besonders in der Kälte), sondern nur Krystalle von wasserhaltigem kohlensaurem Kalk, die sich auf dem Boden und an den Wandungen der Glaskugel neben etwas gallertartig aussehendem Kalkhydrat absetzen. Da nämlich die durch den Apparat geleitete Luft in der concentrirten Lösung von Kalihydrat, durch die es zuerst hindurchgeht, sehr ausgetrocknet wird, führt sie aus der concentrirten Aetzkalklösung Wasser fort, weshalb sich etwas Kalkhydrat ausscheidet.

Schon nachdem 60 Liter Luft durch den Apparat gepreſst waren, zeigte sich an dem untern in das Kalkwasser reichendem Ende des ersten Rohres desjenigen Apparates,

welcher auf das grofse lufterfüllte Rohr folgte auf seiner inneren Wandung der bekannte weifse Beschlag von kohlensaurem Kalk, während alle Röhren der übrigen Apparate noch bei Beendigung des Versuchs frei von demselben waren. Dem entsprechend enthielt auch dieser Apparat eine gröfsere Menge von krystallisirtem kohlensaurem Kalk wie die übrigen, welche, wenn auch unwägbare Mengen doch deutlich Spuren von demselben erkennen liefsen und zwar durch die Entwicklung von Luftblasen, wenn nach der Entfernung des Kalkwassers durch kohlensäurefreie Luft einige Tropfen Salzsäure auf den Absatz gebracht wurden.

Das Ergebnifs dieses einen Versuches allein beweist jedoch noch nicht die Richtigkeit der Voraussetzung einer in der Atmosphäre andauernd vorsichgehenden Oxydation von Kohlenstoffverbindungen; es könnte demselben entgegengesetzt werden, dafs die Lösung von Kalihydrat nicht hinreichend gewesen sey, die schon in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure zu binden, oder auch, dafs eine Lösung von Kalihydrat oder Kalkwasser überhaupt nicht im Stande sey die atmosphärische Luft gänzlich von Kohlensäure zu befreien. Die letztere Ansicht ist wirklich von sehr tüchtigen Chemikern, z. B. von den Hrn. Eliot und Storer aufgestellt worden, und diese führten in der Absicht, die Richtigkeit derselben zu beweisen, ihre in den *Proceedings of the american Academy of arts and sciences Sept.* 1860 veröffentlichten Versuche aus.

Wie erwähnt scheinen diese Chemiker nicht die nothwendigen Maafsregeln getroffen zu haben, die von ihnen untersuchte Luft, während des Durchstreichens durch ihre Apparate von der Berührung mit organischen Substanzen fern zu halten, so dafs eine zweifache Fehlerquelle das Ergebnifs ihrer Versuche trübte [1]). Die eine derselben ver-

1) Die Bildung von Kohlensäure in einem Kautschukrohre durch die Oxydation desselben während des Durchgangs von atmosphärischer Luft *ist ganz* bedeutend. An das Ende des oben beschriebenen Apparates *brachte* ich ein fufslanges, rabenkieldickes Rohr von sogenanntem vul-

mied ich durch die oben gezeigte Zusammenstellung meines Apparats. Das Vorhandenseyn der zweiten bestätigte sich durch meinen zweiten Versuch, bei welchem ich die Luft, vor dem Durchgange durch den Apparat, in einem 1 Meter langen und 15 Centimeter weiten, mit Kupferoxyd gefüllten Platinrohre glühte, so dafs alle etwa in der Atmosphäre enthaltenen, gasförmigen Kohlenstoffverbindungen durch diese Operation in Kohlensäure verändert seyn mufsten, bevor sie durch die Kali- und Kalk-Hydratlösung gewaschen wurde.

Auch hier wurde, wie in dem ersten Versuche, die zu prüfende geglühte Luft zuerst durch drei der oben gezeichneten mit Kalihydrat gefüllten Apparate und dann erst durch Kalkwasser geleitet. Ebenso wurden auch bei diesem Versuche 120 Liter atmosphärische Luft und zwar während 12 Stunden etwa 5 Liter Luft durch den Apparat geleitet.

Nach Beendigung dieses Versuches erschienen alle mit Kalkwasser gefüllten Apparate vollkommen unverändert (ausgenommen, dafs sich ihr flüssiger Inhalt etwas verringert hatte) Krystalle hatten sich nicht abgeschieden, dagegen, ebenso wie bei dem ersten Versuche, etwas gallertartiges Kalkhydrat. Eine Gasentwicklung, nach dem Hinzuthun von Salzsäure, unter oben angegebenen Vorsichtsmaafsregeln, konnte bei der aufmerksamsten Beobachtung

kanisirtem Kautschuk, welches mit einem mit Kalkwasser gefüllten Kugelapparate in Verbindung stand, in welchem die durch das Kautschukrohr geleitete kohlensäurefreie Luft nochmals gewaschen wurde. Nach Beendigung des oben beschriebenen Versuches, war die ganze unter Kalkwasser stehende Oberfläche des Glasapparates mit Krystallen von kohlensaurem Kalke bedeckt. Um annähernd quantitativ die in dem Kautschukrohre gebildete Kohlensäure zu bestimmen, liefs ich während 14 Wochen durch ein 3,2 Meter langes Kautschukrohr, dessen innerer Durchmesser 4,7^{mm} betrug, einen sehr langsamen Strom trockner, kohlensäurefreier Luft hindurchgehen, die dann durch eine gewogene Quantität von Kalihydrat gewaschen und darauf wie Bd. 109, S. 349 beschrieben, durch Chlorcalcium getrocknet wurde. Die gewogenen Apparate hatten nach Beendigung des Versuchs um 0,1166 Grm. zugenommen.

nicht erkannt werden; es hatte sich augenscheinlich kein kohlensaurer Kalk gebildet.

Dieser Versuch beweist demnach *erstens*, dafs eine Lösung von Kalihydrat die in der Atmosphäre enthaltene Kohlensäure vollkommen zu absorbiren vermag, und *zweitens*, dafs vorsichtig und hinreichend geglühte Luft, nachdem sie durch Kalihydrat geleitet wurde, frei von Kohlensäure ist und bleibt; während ungeglühte Luft durch denselben Apparat geleitet und durch die gleiche Menge Kalihydrat gewaschen, noch ferner deutlich erkennbare Mengen von Kohlensäure an letzteres abgiebt, die sich also während des Durchgangs der Luft durch den Apparat gebildet haben mufs. Schliefslich kann ich nicht unterlassen, Herrn Dr. Finkener meinen Dank hierdurch öffentlich auszusprechen für seine bereitwillige Unterstützung bei Zusammenstellung der complicirten Apparate im Laboratorium des Hrn. H. Rose.

IX. *Resultate einer Untersuchung über die Phosphorescenz verdünnter Gase; von Morrem.*

(*Compt. rend. T. LIII p.* 794.)

1. Reines und trocknes Sauerstoffgas, bis zu welchem Grade man es auch verdünne, phosphorescirt niemals nach dem Durchgang des Inductionsfunkens.

2. Jedes andere, einfache oder zusammengesetzte Gas zeigt auch, für sich allein, niemals das Phänomen der Phosphorescenz bei der Verdünnung.

3. Ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnifs 37 auf 100 Sauerstoff giebt zu einer Phosphorescenz Anlafs, aber sie ist schwach und wenig dauerhaft.

4. Hervortretender wird die Phosphorescenz, wenn man

diesem Gasgemenge etwas Dampf von Salpetersäure-Monohydrat zusetzt.

5. Glänzend und andauernd wird die Phosphorescenz, wenn man dem vorstehenden Gemenge entweder einen Tropfen Nordhäuser Schwefelsäure oder ein Minimum von wasserfreier Schwefelsäure zusetzt.

6. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man durch ein verdünntes Gemenge von 200 Sauerstoff, 100 Stickstoff und 150 schwefliger Säure einige Augenblicke Funken durchschlagen läfst.

7. In allen diesen Fällen wird die Phosphorescenz erzeugt durch die folgweise Zersetzung und Wiederzusammensetzung eines sonderbaren, den Chemikern wohl bekannten Körpers, der zwar keinen Namen hat, aber durch die Formel $NO_3 . 2SO_3$ ausgedrückt wird. Es ist der Körper, der sich bei der Fabrication der Schwefelsäure bildet. Ist er dampfförmig und sehr verdünnt, so zerlegt ihn der Funke beim Hindurchgehen in zwei Theile: NO_3 und $2SO_3$, die eine nur schwache Verwandtschaft zu einander haben. Hört der Durchgang der Elektricität auf, so können die Bestandtheile NO_3 zu $2SO_3$ nicht mehr in Dampfgestalt neben einander und besonders neben Sauerstoff bestehen, ohne nicht abermals die Verbindung zu bilden. Während die beiden Bestandtheile sich trennen und während sie getrennt sind, findet die Phosphorescenz statt. Alles läfst glauben, dafs die wasserfreie Schwefelsäure bei ihrem Uebergang aus dem dampfförmigen in den starren Zustand der Sitz dieser Lichterscheinung ist.

8. Die Schwefelsäure ist nicht die einzige Säure, welche dieses Phänomen zu erzeugen vermag, auch Salpetersäure (und wahrscheinlich manche andere Säure) bietet es dar. Diese Thatsache scheint zu der Vermuthung zu führen, dafs es eine der obigen analoge Verbindung giebt, in welcher SO_3 durch NO_5 ersetzt ist.

9. Mittelst des in der ausführlichen Abhandlung beschriebenen Apparats läfst sich die Verbindung $NO_3 . 2SO_3$ direkt unter Einfluſs des Inductionsfunkens darstellen.

10. Um sehr starke und sehr lange leuchtende Geifsler'sche Röhren zu bekommen, mufs man reines und trocknes Stickgas nehmen, nicht Kohlensäure, welche, obwohl auch leuchtend, das Ueble hat, sich ziemlich leicht zu zersetzen. Man mufs ihm Quecksilberdampf beimengen, indem man die Luft nicht mittelst der Luftpumpe, sondern mittelst des Barometers verdünnt.

11. Die Gasspectren können hiebei, wenn man die wohl bekannten Striche des Quecksilbers abzieht, selbst im vollen Tageslicht mit sehr grofser Leichtigkeit und Genauigkeit studirt und gezeichnet werden. Um ein in jeder Beziehung genaues Spectrum zu erhalten, braucht man das Prisma nur successive für jeden Strich des Spectrums auf das Ablenkungsminimum einzustellen und immer ein hohles, mit Schwefelkohlenstoff gefülltes Prisma, das durch zwei parallelflächige Quarzplatten verschlossen ist, anzuwenden; Flintglasprismen haben nicht immer ein gleiches Brechvermögen.

12. Bei einer zu grofsen Länge und einer zu starken Evacuation der Barometerröhre kann man endlich den Strom nur durchleiten, wenn er eine sehr grofse Spannung besitzt, und in diesem Fall zeigt die prismatische Analyse des schwachen Lichtes, welches hindurchgeht, dafs die Elektricität die lange Strecke nur zu durchbrechen vermag, indem sie Metalltheilchen von beiden Elektroden losreifst und sich somit gleichsam eine Brücke von materiellen Molecülen schafft.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1862. ANNALEN No. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXV.

I. *Ueber den Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle;* von *A. Matthieſsen* und *M. von Bose.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London.)

Die Resultate, welche verschiedene Beobachter in ihren Untersuchungen über den Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle erhalten haben, stimmen gar nicht überein. Die Verschiedenheiten in ihren Zahlen mögen theilweise in der Anwendung nicht reiner Metalle liegen, theilweise aber darin, daſs sie die Thatsache nicht berücksichtigt haben, daſs ein Draht eines reinen Metalles, nachdem er zum ersten Male auf 100° erhitzt worden ist, beim Abkühlen eine Verschiedenheit seiner Leitungsfähigkeit zeigt; daſs es in der That nöthig ist, einen Draht für mehre Tage bei 100° zu erhalten, bevor seine Leitungsfähigkeit bei der anfangs beobachteten Temperatur constant gefunden wird.

Bei den Experimenten die wir mitzutheilen im Begriff sind, haben wir uns groſse Mühe gegeben, einmal nur reine Metalle anzuwenden, und dann sowohl die Methode als die Anordnung der Apparate so zu wählen, daſs wir im Stande wären, groſse Genauigkeit zu erhalten.

Die Methode, die wir für die Bestimmung der Widerstände anwendeten, ist ausführlich beschrieben in diesen Ann. Bd. 100, S. 177, und Fig. 4 Taf. II zeigt die Anordnung der Apparate. *B* ist der Trog, in welchem die Drähte erhitzt wurden. Sie wurden an zwei dicke Kupferdrähte *F* (4 bis 5^{mm} dick) angelöthet, welche, wie in der Figur

angegeben, gebogen waren und in den Quecksilbernäpfchen *E* endeten, die wieder mit dem Apparat durch zwei andere Kupferdrähte *F'* von demselben Durchmesser verbunden waren. *C* ist ein Brett, so angebracht, dafs es die Strahlung der Hitze des Troges auf den Apparat verhindert. Die Quecksilbernäpfchen *O* bestehen aus Holzblöckchen, durch welche Löcher gebohrt sind, gerade grofs genug, um die dicken Kupferdrähte aufzunehmen; ihren Boden bilden amalgamirte Kupferplatten. Nun ist klar, dafs, wenn die Enden der dicken Kupferdrähte flach gefeilt und wohl amalgamirt und die Näpfchen mit Quecksilber gefüllt sind, diese Art der Verbindung als ein Löthen der Kupferplatte mit Quecksilber betrachtet werden kann, oder mit anderen Worten: die Verbindung ist vollkommen, denn wir können den Draht herausnehmen, so oft wir wollen, wir werden alle Mal beim Schliefsen denselben Widerstand wieder erhalten. Die Drähte *F''*, an welche der Normaldraht (im Glascylinder *G*) angelöthet ist, sind auch 4 bis 5^{mm} dick. Der Grund, warum solche dicke Drähte gewählt wurden, war der, jeden Unterschied im Widerstande dieser Drähte, welchen die Temperatur des Zimmers oder das Erhitzen der Enden, an welche der zu prüfende Draht angelöthet war, verursachten, so klein zu machen, dafs keine Correction nöthig war. Dafs diefs wirklich der Fall war, wurde durch den folgenden Versuch bewiesen: nachdem ein Draht im Troge angelöthet und sein Widerstand mit dem gewöhnlich gebrauchten Normaldraht bestimmt worden war, wurde der Draht *F'* bei *e* durch sechs Bunsen'sche Lampen weit über 100° erhitzt und der Widerstand des Systems wieder bestimmt, während der Draht diese Temperatur hatte; er hatte sich nur um 0,08 Proc. vergröfsert, und wir hielten es daher nicht für nöthig, eine Correction für die Zunahme des Widerstandes durch Erhitzen der Enden der dicken Drähte im Troge anzubringen. Der Widerstand der Kupferdrähte wurde bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt und ohne Correction in Rechnung gebracht.

Vor dem Beginne einer jeden Reihe wurden die Enden

der Drähte, welche in die Quecksilbernäpfchen tauchten, sorgfältig frisch amalgamirt. *L* und *L* sind die beiden Commutatoren, welche in die vier Quecksilbernäpfchen bei *O* passen.

Der auf dem Brette *H* ausgespannte Draht ist von Neusilber, statt, wie früher beschrieben, von Kupfer; seine halbe Länge war 4550^{mm}, die Länge des Brettes ungefähr 1500^{mm}, so dafs der Draht mehrmals entlang desselben gewunden war, was in der Figur nicht sichtbar ist. Dadurch dafs wir Normaldrähte von verschiedenen Widerständen brauchten und geeignete Längen der zu prüfenden Drähte wählten, konnten wir unsere Beobachtungen mit dem Block *M* gewöhnlich innerhalb 100^{mm} vom Nullpunkte der Scale beginnen. Wir trugen Sorge den Block *M* beim Bewegen allemal zu heben, um so viel als möglich ein Abnutzen des Drahtes zu verhindern. Es mag bemerkt werden, dafs, obgleich wir gewöhnlich nur mit dem einen der Commutatoren arbeiteten und daher meist die eine Hälfte des Drahtes brauchten, der Nullpunkt während der ganzen Dauer der Untersuchung, die fast ein Jahr in Anspruch nahm, nur um 3^{mm} sich veränderte. Der Nullpunkt wurde vor Anfang jeder Reihe bestimmt. Die Länge, über die der Block *M* bei Bestimmung des Widerstandes eines Drahtes zwischen 0° C. und 100° C. bewegt werden mufste, war für die Metalle im festen Zustande ungefähr 800^{mm} oder ungefähr 8^{mm} für 1° C. Da die Bewegung des Blockes um 1^{mm} eine Abweichung der Nadel des Galvanometers I um 20° bis 30° verursachte, so ist offenbar, dafs wir mit unserem Apparat mit Genauigkeit den Unterschied im Widerstande eines Drahtes bestimmen können, der weniger als 0,1° C. entspricht. Unsere Resultate beweisen diefs aufserdem, insofern in vielen Fällen die Unterschiede zwischen den beobachteten und den berechneten Leitungsfähigkeiten für die ganze Reihe Werthe nicht erreichen, die 0,1° oder 0,2° C. gleich sind.

Der Trog *B* ist ein doppelter und der Raum zwischen der innern und äufsern Wand beträgt 20^{mm}. Der innere

Trog ist 400^{mm} lang, 80^{mm} breit und 80^{mm} tief. An den schmalen Seiten des Troges befinden sich zwei Löcher von ungefähr 20^{mm} Weite, in welche gute Korke eingepafst sind, und durch diese gehen sowohl die dicken Kupferdrähte *F*, als auch an der einen Seite eine Glasröhre *d*, weit genug um das Thermometer *c* mit Leichtigkeit durchzulassen. Ein Stück Kautschuk-Röhre, welches über die Glasröhre *d* und um das Thermometer herum eng pafst, verschliefst die Röhre, erlaubt aber das Thermometer mit Leichtigkeit rückwärts und vorwärts zu bewegen.

Die Röhren *a* dienen dazu, den Raum zwischen der äufsern und innern Wand des Troges mit Oel zu füllen. Der Draht im Troge lag, wie Fig. 5 Taf. II zeigt, in einer Glasmulde, d. i. in einer der Länge nach halbirten Glasröhre, wodurch jeder Möglichkeit vorgebeugt wurde, dafs der Draht den Trog berührte oder dafs er beim Umrühren des Oels in Unordnung gerieth. Ein anderer Trog von etwas kleineren Dimensionen wurde auch benutzt.

Gegen den Gebrauch eines Oelbades zum Erhitzen der Drähte sind von einem früheren Beobachter (Arndtsen, Pogg. Ann. Bd. 104 S. 1) Einwürfe gemacht worden; es war daher nöthig durch das Experiment zu bestimmen, ob ein wirklicher Grund zu Einwürfen vorhanden wäre, da nicht ein einziges Experiment darüber angestellt wurde. Jener Beobachter behauptete, dafs, da Oel heifs die Elektricität besser leitet als kalt, die Unterschiede der Leitungsfähigkeiten von kaltem und von heifsem Oel wesentlichen Einflufs haben würden auf die Werthe der Widerstände von Drähten, welche bei verschiedenen Temperaturen in Oel bestimmt wären. Um die Genauigkeit dieser Behauptung zu prüfen, verbanden wir zwei Kupferplatten, von ungefähr 150^{mm} Durchmesser, die eine mit dem Galvanometer, die andere mit einem einfachen Bunsen'schen Becher, und, um den Bogen zu schliefsen, diesen mit dem Galvanometer. Ein Stück mit Olivenöl getränkten Fliefspapiers wurde zwischen die Kupferplatten gelegt und diese durch ein Gewicht zusammengepreſst: beim Schliefsen der Kette

wurde nicht die geringste Abweichung der Nadel beobachtet. Die Platten wurden dann über 100° C. erhitzt und immer noch war keine Abweichung sichtbar. Um zu zeigen, dafs die Verbindungen gut waren, wurde ein Tropfen Wasser auf das geölte Papier gebracht und sogleich flogen die Nadeln des Galvanometers mit grofser Heftigkeit bis zu den Stiften herum. Diefs beweist, dafs, obgleich Oel heifs besser leiten mag als kalt, doch seine Leitungsfähigkeit so unendlich klein ist, dafs sie auf die in der beschriebenen Art erhaltenen Resultate keinen Einflufs haben kann.

Es ist ferner in einer früheren Untersuchung bewiesen worden, dafs ein Draht, gleichviel ob im Luft- oder Oelbade erhitzt, genau dieselben Resultate[1]) giebt; da jedoch genauere Resultate bei Anwendung des Oelbades als des Luftbades erhalten werden können, aus dem Grunde, weil der Draht schneller die Temperatur des Bades annimmt und schneller abgekühlt wird, wenn er durch den Strom erwärmt war, so haben wir dieser Methode zum Erhitzen der Drähte vor der andern den Vorzug gegeben. Da Oel die meisten Metalle in einem Grade angreift, der die Beobachtungen werthlos machen würde, so waren wir genöthigt die Drähte mit einem Firnifs zu überziehen. Am besten dient hierzu eine Lösung von Schellack in Alkohol. Die Leitfähigkeit eines harten Kupferdrahtes, z. B., welcher, ohne vorher gefirnifst zu seyn, in einem Oelbade erhitzt worden, wird nach dem Erkalten geringer als die ursprüngliche gefunden; war der Draht gefirnifst, so hat er nach dem Erkalten gewonnen.

Um zu zeigen, dafs das Firnissen auf die Resultate keinen Einflufs hatte, geben wir in Tabelle I die Leitungsfähigkeit eines Golddrahtes, erst nicht gefirnifst und dann gefirnifst. Jeder Werth ist das Mittel zweier Beobachtungen.

1) Pogg. Ann. Bd. 112 S. 353. Die Formel für die Correction der Leitungsfähigkeit eines weichen Drahtes der Gold-Silber-Legirung, im Luftbade erhitzt, war: $\lambda = 15{,}059 - 0{,}01077\,t + 0{,}00000722\,t^2$, und die desselben Drahtes im Oelbade erhitzt, $\lambda = 15{,}052 - 0{,}01074\,t + 0{,}00000714\,t^2$.

Tabelle I.

° C. gefunden	berechnet	Diff.	° C. gefunden	berechnet	Diff.
15,3 = 72,697	72,705	— 0,008	13,85 = 73,120	73,085	+ 0,035
30,55 = 68,806	68,879	— 0,073	30,95 = 68,756	68,782	— 0,026
48,65 = 64,659	64,717	— 0,058	49,55 = 64,523	64,520	+ 0,003
69,55 = 60,409	60,423	— 0,014	68,4 = 60,636	60,645	— 0,009
83,25 = 57,915	57,906	+ 0,009	84,55 = 57,704	57,680	+ 0,024
99,85 = 55,151	55,174	— 0,023	98,7 = 55,346	55,352	— 0,006
84,55 = 57,704	57,680	+ 0,024	84,9 = 57,645	57,620	+ 0,025
70,8 = 60,224	60,184	+ 0,040	70,25 = 60,318	60,289	+ 0,029
50,85 = 64,239	64,239	0,000	51,2 = 64,149	64,164	— 0,015
30,95 = 68,746	68,782	— 0,036	30,6 = 68,886	68,866	+ 0,020
16,8 = 72,343	72,316	+ 0,027	17,85 = 72,111	72,045	+ 0,066

Die daraus abgeleitete Formel, woraus die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, ist:

$$\lambda = 76{,}838 - 0{,}27973\,t + 0{,}0006285\,t_2.$$

Die Thermometer, die wir brauchten, waren:

1) Eins getheilt in ganze Grade, von denen jeder 3,5^{mm} lang; mit geringer Uebung waren wir im Stande die Temperaturen mit grofser Genauigkeit auf 0,1° C. abzulesen. Dieses Thermometer calibrirten wir selbst und verglichen es dann mit einem Normalthermometer vom Observatorium zu Kew, welches uns Hr. Balfour Stewart freundlichst lieh. Die corrigirten Ablesungen unseres Thermometers stimmten vollkommen mit denen des Kew'schen überein.

2) Ein Normalthermometer von Negretti und Zambra getheilt in 0,2° C. Diefs wurde mit dem von Kew verglichen und für richtig befunden. Die Siede- und Gefrierpunkte der Thermometer wurden von Zeit zu Zeit bestimmt und die nöthigen Correctionen angebracht.

Da das Licht im Zimmer, wo die Experimente angestellt wurden, von oben kam und da die Thermometer horizontal lagen, so konnte jeder parallactische Fehler dadurch vermieden werden, dafs man das Auge in eine solche Stellung brachte, dafs die Eintheilung auf der Scale ihr Spiegelbild auf der Quecksilbersäule bedeckte. Die Thermometer wurden allemal abgelesen mit Hülfe der Lupe *A* durch das Oel in der Glasröhre *d*, so dafs die ganze Quecksilbersäule *sehr nahe* die Temperatur des Bades hatte.

Die Normaldrähte waren von weichem Neusilber und ihre Widerstände wurden bestimmt durch Vergleichen mit einem harten Draht der Gold-Silber-Legirung [1]). Sie waren an zwei dicke Kupferdrähte angelöthet, gefirnifst und beim Gebrauche in den Cylinder *G* gestellt, welcher mit Oel gefüllt war und worin ein Thermometer hing. Die Temperatur des Oels wurde sogleich nach jeder Beobachtung abgelesen und die Leitungsfähigkeit des Normaldrahtes corrigirt mit Hülfe der Formel

$$\lambda = 7{,}803 - 0{,}0034619\,t + 0{,}0000003951\,t^2.$$

Diese Formel wurde erhalten durch die Bestimmung der Leitungsfähigkeit eines Stückes Draht von derselben Rolle, von welcher die Normaldrähte abgeschnitten wurden. In der gegenwärtigen Arbeit haben wir als Einheit angenommen die Leitungsfähigkeit eines Silberdrahtes bei 0° C. $= 100$ (die hartgezogene Gold-Silber-Legirung bei 0° C. ist dann $= 15{,}03$), um im Stande zu seyn, die folgenden Bestimmungen auf den ersten Anblick mit denen zu vergleichen, die von Einem von uns vor Kurzem gemacht wurden [2]).

Vor dem Anfange einer jeden Reihe wurden, wie vorher erwähnt, alle Drahtenden, die in Quecksilbernäpfchen tauchten, frisch amalgamirt und der Nullpunkt der Scale von Neuem bestimmt. Der Strom vom Becher *D* wurde jedesmal nur 1 bis 2 Sekunden durch den Apparat hindurch gelassen, um die Drähte etc. nicht zu erhitzen. Zwischen 0° bis 100° wurden sieben Intervalle gewählt, bei welchen die Beobachtungen gemacht wurden, nämlich bei 12°, 25°, 40°, 55°, 70°, 85° und 100°. Mit einiger Uebung konnten die Flammen der sechs Bunsen'schen Lampen so regulirt werden, dafs man den obigen Temperaturen bis auf 1 oder 2 Grade nahe kam. Ohngefähr 5 Minuten vor und während jeder Beobachtung wurde das Oel im Troge gut umgerührt, indem ein Beobachter am Troge war, der andere die Widerstände bestimmte. Gewöhnlich wurden

1) Pogg. Ann. Bd. 112 S. 353.
2) Pogg. Ann. Bd. 103 S. 428, Bd. 110 S. 190 und 222.

vier Beobachtungen bei jedem Intervalle beim Erwärmen des Drahtes bis 100° gemacht, und ebenso vier bei jedem Intervalle beim allmählichen Abkühlen. Wir geben nur das Mittel dieser jedesmaligen acht Beobachtungen, da sonst die Zahl der Ziffern sehr grofs werden würde. Tabelle I kann als ein billiges Beispiel der Genauigkeit der erhaltenen Resultate angesehen werden. Die Formel, nach welcher die Leitungsfähigkeiten berechnet sind, ist

$$\lambda = x + yt + zt^2,$$

wo λ die Leitungsfähigkeit bei t° C., x die Leitungsfähigkeit bei 0° und y und z Coëfficienten sind. Die Werthe von x, y und z wurden mittelst der Methode der kleinsten Quadrate aus dem Mittel der Beobachtungen abgeleitet.

Wir gehen nun zu den Experimenten über, die mit jedem Metall angestellt wurden, indem wir zugleich einige Bemerkungen über ihre Reinigung etc. machen, und wir wollen dann sehen, welche allgemeine Gesetze und Schlüsse wir aus den Resultaten ziehen können, die wir erhalten haben.

Silber.

Gereinigt durch Niederschlagen von salpetersaurem Silberoxyd mit Salzsäure, und Reduciren des gewaschenen Chlorsilbers mit reinem kohlensaurem Natron. Die Drähte 1, 2 und 3 waren von verschiedenen Darstellungen. Tabelle II giebt die Resultate, die mit diesen Drähten erhalten wurden.

Tabelle II.

	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
Länge:	hart 1546mm	weich 1535mm	hart 1753mm	weich 1741mm	hart 1962mm	weich 1953mm
Durchmesser:	0,462mm	0,462mm	0,596mm	0,596mm	0,648mm	0,648mm
Leitungsfähigkeit des harten Drahtes vor dem Erhitzen	15,4°=97,645	reducirt auf 0°=103,528	16,0°= 95,112	reducirt auf 0°=101,194	16,0°=94,053	reducirt auf 0°= 99,800
Leitungsfähigkeit nach 1tägigem Erhitzen auf 100°	16,2 =98,138	=104,364	15,6 = 96,618	=102,585	15,4 =95,241	=100,839
do. nach 2täg. Erhitzen	15,6 =98,913	=104,951	16,8 =104,544	=108,303	16,0 =96,337	=102,223
do. nach 3täg. Erhitzen	16,0 =99,837	=106,091	16,0 =102,237	=108,714	17,6 =96,671	=103,178
do. nach 4täg. Erhitzen	18,4 =99,212	=106,377	19,2 =104,427	=109,162	15,6 =97,917	=103,747
do. nach 5täg. Nrhitzen	17,4 =99,586	=106,380	18,6 =101,750	=109,262	17,4 =97,669	=104,168
do. nach 6täg. Erhitzen					18,2 =97,322	=104,100

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.	°C.	2. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.	°C.	3. Draht, hart. beob	berechn.	Diff.
11,0	102,238	102,272	— 0,034	12,2	103,927	103,927	0,000	9,6	100,534	100,546	— 0,012
26,17	96,710	96,645	+ 0,065	23,7	99,520	99,523	— 0,003	23,9	95,452	95,437	+ 0,015
38,25	92,490	92,505	— 0,015	41,7	93,224	93,236	— 0,012	38,95	90,476	90,507	— 0,031
55,4	87,130	87,149	— 0,019	56,2	88,703	88,708	— 0,005	56,0	85,513	85,478	+ 0,035
68,85	83,389	83,374	+ 0,015	64,9	85,142	85,137	+ 0,005	68,15	82,244	82,252	— 0,008
84,0	79,540	79,572	— 0,032	85,45	81,078	81,036	+ 0,042	84,47	78,393	78,391	+ 0,002
101,3	75,831	75,813	+ 0,018	99,2	78,073	78,103	— 0,030	98,6	75,477	75,484	— 0,007
	1. Draht, weich.				2. Draht, weich.				3. Draht, weich.		
11,3	103,391	103,404	— 0,013	8,0	106,447	106,426	+ 0,021	9,25	102,543	102,461	+ 0,082
24,25	98,589	98,576	+ 0,013	24,35	99,968	99,990	— 0,022	25,55	96,371	96,495	— 0,124
41,85	92,520	92,530	— 0,010	38,05	95,051	95,077	— 0,026	40,10	91,589	91,630	— 0,041
56,45	88,006	87,965	+ 0,041	55,17	89,554	89,554	0,000	55,17	87,055	87,047	+ 0,008
67,75	84,670	84,714	— 0,044	68,22	85,847	85,803	+ 0,044	68,55	83,483	83,367	+ 0,116
83,65	80,562	80,554	+ 0,008	63,62	81,882	81,888	— 0,006	83,57	79,667	79,674	— 0,007
98,8	77,046	77,042	+ 0,004	100,00	78,319	78,331	— 0,012	100,00	76,124	76,163	— 0,039

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht, hart: $\lambda = 106{,}651 - 0{,}40948\,t + 0{,}0010370\,t^2$ oder $\lambda = 100 - 0{,}38394\,t + 0{,}0009723\,t^2$,
weich: $\lambda = 107{,}880 - 0{,}40698\,t + 0{,}0009601\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}37725\,t + 0{,}0008900\,t^2$.
für den 2. Draht, hart. $\lambda = 108{,}928 - 0{,}42389\,t + 0{,}0011407\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}38915\,t + 0{,}0010472\,t^2$,
weich: $\lambda = 109{,}802 - 0{,}43138\,t + 0{,}0011667\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}39287\,t + 0{,}0010625\,t^2$.
für den 3. Draht, hart: $\lambda = 104{,}209 - 0{,}39124\,t + 0{,}0010133\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}37544\,t + 0{,}0009724\,t^2$,
weich: $\lambda = 106{,}088 - 0{,}40160\,t + 0{,}0010235\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}37855\,t + 0{,}0009647\,t^2$.

Aus dieser Tabelle sieht man erstens, dafs man die Leitungsfähigkeit eines Silberdrahtes durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° C. fast in demselben Grade vergröfsern kann, als es durch Weichmachen geschieht; ferner, dafs Draht 1 und 2 völlig hart gezogen waren. Wenn wir die durch Weichmachen hervorgebrachten Unterschiede in der Leitungsfähigkeit vergleichen, so finden wir, dafs der für No. 3 nur 6 Proc., während der für No. 2 fast 10 Proc. beträgt, wobei die Leitungsfähigkeit des harten Silberdrahtes bei $0° = 100$ gesetzt ist. In einer früheren Untersuchung [1]) wurde dieser Unterschied in zwei Experimenten gefunden als

1) hart	95,28	bei	14°,0	100,47 auf 0° reducirt
weich	103,98	»	14°,8	109,97
2) hart	95,36	»	14°,6	100,78
weich	103,33	»	14°,6	109,20

Diese Werthe sind auf 0° reducirt mittelst einer Formel, welche das Mittel der sechs aus den Experimenten abgeleiteten ist; denn obgleich ein Unterschied in den Formeln für weiche und harte (oder vielmehr in gewissem Grade weiche) Drähte stattfindet, so ist er doch so klein, dafs sie als gleich betrachtet werden dürfen, noch dazu, da der Unterschied zwischen den für verschiedene Drähte erhaltenen bei Weitem gröfser ist. Indem wir das Mittel der obigen Werthe nehmen und voraussetzen, dafs der Einflufs der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit bei harten und weichen Drähten derselbe ist, finden wir die folgenden Formeln:

$$\text{hart} \quad \lambda = 100 - 0{,}38287\,t + 0{,}0009848\,t^2$$
$$\text{weich} \quad \lambda = 108{,}74 - 0{,}41570\,t + 0{,}0010624\,t^2$$

Kupfer.

Die Drähte 1 und 2 waren von demselben Stück elektrotypen Kupfers, dargestellt für uns von Dr. H. Müller bei den Hrn. De la Rue & Co. Draht 3 wurde von einem Stück käuflichen elektrotypen Kupfers aus derselben Quelle abgeschnitten. Tabelle III giebt die mit diesen Drähten erhaltenen Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 110 S. 222.

Tabelle III.

Länge: / Durchmesser:	1. Draht hart 2262mm 0,691mm	1. Draht weich 2245,5mm 0,691mm	2. Draht hart 1753mm 0,598mm	2. Draht [illegible]	2. Draht [illegible] 6mm 7mm	2. Draht weich 1461mm 0,537mm
Leitungsfähigkeit des harten Drahtes vor dem Erhitzen	10,6° = 95,672	reducirt auf 0° = 99,526	15,0° = 94,355		20,6° = 92,568	reducirt auf 0° = 100,327
Leitungsfähigkeit nach 1tägigem Erhitzen auf 100°	99,0 = 96,324	0 = 99,943	13,2 = 94,965	(71	19,0 = 93,263	0 = 100,461
do. nach 2täg. Erhitzen	11,8 = 96,750	0 = 101,097	14,2 = 94,880		18,0 = 93,720	0 = 100,563
do. nach 3täg. Erhitzen	12,2 = 96,914	0 = 101,418	15,9 = 94,501	0 = 100,524	19,0 = 93,434	0 = 100,645
do. nach 4täg. Erhitzen	9,8 = 97,950	0 = 101,671	17,2 = 94,153	0 = 100,656	19,6 = 93,278	0 = 100,708
do. nach 5täg. Erhitzen	8,7 = 98,437	0 = 101,682	14,4 = 95,570	0 = 101,075	20,6 = 92,865	0 = 100,649
do. nach 6täg. Erhitzen			18,2 = 94,327	0 = 101,230	20,1 = 92,738	0 = 100,705
do. nach 7täg. Erhitzen			12,7 = 96,575	0 = 101,469		

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.	°C.	2. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.	°C.	3. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.
16,86	95,473	95,467	+ 0,006	19,17	94,359	94,334	+ 0,025	12,65	95,769	95,739	+ 0,030
29,88	91,063	91,002	+ 0,061	30,95	90,187	90,208	— 0,021	25,61	91,061	91,076	— 0,015
51,03	84,235	84,315	— 0,080	48,53	84,518	84,544	— 0,026	39,52	86,415	86,456	— 0,041
69,52	78,997	79,044	— 0,047	69,22	78,640	78,634	+ 0,006	53,92	82,069	82,090	— 0,021
83,77	75,413	75,347	+ 0,066	83,77	75,015	74,968	+ 0,047	69,90	77,798	77,741	+ 0,057
98,60	71,829	71,838	— 0,009	99,00	71,532	71,562	— 0,030	84,87	74,172	74,142	+ 0,030
								99,92	70,951	70,987	— 0,036
	1. Draht, weich.				2. Draht, weich.				3. Draht, weich.		
17,00	95,535	95,567	— 0,032	18,96	94,987	94,959	+ 0,028	13,45	96,954	96,934	+ 0,020
29,63	91,291	91,239	+ 0,052	31,86	90,424	90,449	— 0,025	26,15	92,246	92,260	— 0,014
50,22	84,687	84,726	— 0,039	52,05	83,974	84,003	— 0,029	39,35	87,727	87,753	— 0,026
69,60	79,223	79,209	+ 0,014	70,27	78,836	78,829	+ 0,007	55,50	82,675	82,722	— 0,047
83,42	75,636	75,638	— 0,002	83,81	75,428	75,377	+ 0,051	69,90	78,742	78,686	+ 0,056
99,37	71,891	71,893	— 0,002	99,57	71,757	71,784	— 0,027	84,67	75,047	74,988	+ 0,059
								99,05	71,766	71,816	— 0,050

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht, hart: $\lambda = 101{,}645 - 0{,}37963\,t + 0{,}0007844\,t^2$ oder $\lambda = 100 - 0{,}37351\,t + 0{,}0007717\,t^2$,
weich: $\lambda = 101{,}791 - 0{,}37959\,t + 0{,}0007921\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}38291\,t + 0{,}0007781\,t^2$.
für den 2. Draht, hart: $\lambda = 101{,}614 - 0{,}39806\,t + 0{,}0009546\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}39173\,t + 0{,}0009394\,t^2$,
weich: $\lambda = 102{,}143 - 0{,}39629\,t + 0{,}0009179\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}38797\,t + 0{,}0008986\,t^2$.
für den 3. Draht, hart: $\lambda = 100{,}620 - 0{,}39885\,t + 0{,}0010236\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}39639\,t + 0{,}0010173\,t^2$,
weich: $\lambda = 102{,}243 - 0{,}40850\,t + 0{,}0010228\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}39954\,t + 0{,}0010003\,t^2$.

Wir sehen aus der obigen Tabelle, dafs nach dem Erhitzen auf 100° die Leitungsfähigkeit von Draht 1 sich fast in demselben Grade erhöhte, als ob er weich gemacht worden wäre: Draht 2 verhielt sich theilweise so, Draht 3 fast gar nicht. Das Weichmachen fand statt im Wasserstoffstrome in einer Glasröhre, die durch eine vierfache Bunsen'sche Lampe erhitzt wurde. Hier wieder dürfen wir annehmen, dafs kein Unterschied zwischen den harten und weichen Drähten stattfindet. In einer früheren Untersuchung [1]) wurde die Leitungsfähigkeit von reinem Kupfer gefunden:

		reducirt auf 0°
1)	93,00 bei 18°,6	99,877
2)	93,46 » 20 ,2	100,980
3)	93,02 » 18 ,4	99,824
4)	92,76 » 19 ,3	99,886
5)	92,99 » 17 ,5	99,453.

Der Unterschied, der damals zwischen harten und weichen Drähten gefunden wurde, war:

			reducirt auf 0°.
1)	hart	95,31 bei 11°,0	99,435
	weich	97,83 » 11 ,0	102,065
2)	hart	95,72 » 11 ,0	99,864
	weich	98,02 » 11 ,0	102,263.

Diese Werthe sind auf die folgende Weise auf 0° reducirt worden. Nehmen wir z. B. den ersten 93,00 bei 18°,6, so erhalten wir, da das Mittel, der sechs für Kupfer erhaltenen Formeln (s. Tabelle III).

$$\lambda = 100 - 0{,}38701\,t + 0{,}0009009\,t^2$$

ist, die Leitungsfähigkeit für 18°,6 nach dieser Formel = 93,114. Bilden wir nun die Proportion $100 : x = 93{,}114 : 93{,}00$, so erhalten wir den reducirten Werth 99,877.

Alle Reductionen früherer Bestimmungen in dieser Arbeit wurden auf diese Weise gemacht; bei den Reductionen auf 0° in den Tabellen fand nur der Unterschied statt,

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222.

dafs die Formeln, die für die respectiven Drähte gefunden waren, statt des Mittels der Formeln angewandt wurden.

Wenn wir nun das Mittel aller der für Kupfer gefundenen Werthe und das Mittel der in Tab. III gegebenen Formeln nehmen, so ergeben sich zur Correction der Leitungsfähigkeit für Temperatur die Formeln:

für einen harten Draht:

$$\lambda = 99{,}947 - 0{,}38681\,t + 0{,}0009004\,t^2$$

für einen weichen Draht:

$$\lambda = 102{,}213 - 0{,}39557\,t + 0{,}0009208\,t^2.$$

Die Werthe, welche als erstes Glied in der Formel gegeben sind, wurden auf folgende Weise gefunden:

Aus der Abhandlung, aus welcher die Leitungsfähigkeit des Kupfers hergeleitet wurde, wird ersehen werden, dafs jeder Werth das Mittel von drei Bestimmungen ist. Wenn man daher die Werthe 1 bis 5, das Mittel der Werthe von 6 und 7 und von den drei ersten Bestimmungen der Drähte, deren Werthe in der Tabelle gegeben sind, addirt, so ist das Mittel aus diesen Summen die Leitungsfähigkeit des hartgezogenen Kupfers bei 0°. Um den Ausdruck für die weichgezogenen Drähte zu finden, wurde die procentische Differenz, welche beobachtet wurde, je nachdem der Draht hart oder weich war, sowohl in den Werthen der 6 und 7 als auch der 3 ersten und der 3 letzten Bestimmungen der in Tabelle III aufgeführten Drähte, addirt und das daraus gezogene procentische Mittel zu dem für hartgezogenen Kupferdraht gefundenen Werthe hinzugerechnet. Alle Formeln, welche als Endresultat für jedes Metall hier gegeben sind, sind auf diese Weise berechnet.

Gold.

Gereinigt wie beschrieben in Pogg. Ann. Bd. 109, S. 526. Drähte 1, 2 und 3 sind von drei verschiedenen Darstellungen. Die mit diesen Drähten erhaltenen Resultate sind in Tab. IV gegeben.

Tabelle IV.

Länge: / Durchmesser:	1. Draht hart 2214mm 0,7586mm	1. Draht weich 2200mm 0,7586mm	2. Draht hart 837mm 0,467mm	2. Draht weich — —	3. Draht hart 759,5mm 0,434mm	3. Draht weich 742,5mm 0,434mm
Leitungsfähigkeit des harten Drahtes vor dem Erhitzen	15,2° = 73,239	reducirt auf 0° = 76,821	15,1° = 72,550	reducirt auf 0° = 76,561	36,8° = 67,530	reducirt auf 0° = 77,229
Leitungsfähigkeit nach 1 tägigem Erhitzen auf 100°	15,2 = 72,746	0 = 76,854	12,6 = 73,359	0 = 76,733	19,4 = 71,868	0 = 77,223
do. nach 2 täg. Erhitzen	15,1 = 72,751	0 = 76,832	—	—	20,1 = 71,854	0 = 77,405
do. nach 3 täg. Erhitzen	—	—	—	—	19,0 = 72,191	0 = 77,457
do. nach 4 täg. Erhitzen	—	—	—	—	18,0 = 72,396	0 = 77,394

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.	°C.	2. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.	°C.	3. Draht, hart. beob.	berechn.	Diff.
15,95	72,567	72,536	+0,031	13,36	73,222	73,212	+0,010	12,44	73,854	73,841	+0,013
30,76	68,798	68,828	−0,030	24,79	70,329	70,325	+0,004	23,27	70,985	70,975	−0,010
50,06	64,392	64,410	−0,018	40,80	66,515	66,544	−0,029	39,43	67,002	67,013	−0,011
69,75	60,397	60,385	+0,012	55,65	63,306	63,312	−0,006	55,47	63,441	63,448	−0,007
84,31	57,742	57,722	+0,020	69,52	60,528	60,531	−0,003	70,56	60,455	60,435	+0,020
99,27	55,248	55,263	−0,015	84,12	57,905	57,854	+0,051	84,79	57,904	57,893	+0,011
				100,00	55,203	55,232	−0,029	99,00	55,635	55,647	−0,012
	1. Draht, weich.				2. Draht, weich.				3. Draht, weich.		
14,92	74,020	73,992	+0,028					14,10	74,327	74,293	+0,034
30,05	70,039	70,068	−0,029					26,31	71,067	71,095	−0,028
48,87	65,575	65,611	−0,036	Beim Beginn der Bestimmungen mit				40,51	67,582	67,621	−0,039
69,90	61,220	61,191	+0,029	diesem Drahte, riſs derselbe im Troge				53,72	64,645	64,628	+0,017
82,82	58,811	58,768	+0,043	los.				70,17	61,229	61,220	+0,009
99,62	55,915	55,948	−0,033					85,36	58,422	58,388	+0,034
								99,30	56,029	56,056	−0,027

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht, hart: $\lambda = 76{,}838 - 0{,}27973\,t + 0{,}0006285\,t^2$ oder $\lambda = 100 - 0{,}36405\,t + 0{,}0008180\,t^2$,
weich: $\lambda = 78{,}161 - 0{,}28936\,t + 0{,}0006664\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}37993\,t + 0{,}0008750\,t^2$.
für den 2. Draht, hart: $\lambda = 76{,}786 - 0{,}27549\,t + 0{,}0005995\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}35877\,t + 0{,}0007808\,t^2$.
für den 3. Draht, hart: $\lambda = 77{,}343 - 0{,}29043\,t + 0{,}0007200\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}37551\,t + 0{,}0009309\,t^2$,
weich: $\lambda = 78{,}231 - 0{,}28849\,t + 0{,}0006564\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}36877\,t + 0{,}0008390\,t^2$.

Hier finden wir bei Draht 1 keine Zunahme der Leitungsfähigkeit nach dem Erhitzen auf 100°, bei Draht 2 und 3 nur eine sehr geringe. Die Formeln für harte und weiche Drähte stimmen so nahe überein, dafs wir sie gleich setzen dürfen.

In einer frühern Arbeit [1]) wurde die Leitungsfähigkeit des reinen Goldes gefunden

		reducirt auf 0°
1)	72,68 bei 19,3°	77,966
2)	73,08 » 23,3	79,524
3)	73,27 » 13,8	77,053
4)	73,99 » 15,1	78,178

und der Unterschied zwischen harten und weichen Drähten ist gefunden worden zu:

			reducirt auf 0°
1)	hart:	74,20 bei 14,8°	78,314
	weich:	75,53 » 15,2	79,833
2)	hart:	73,78 » 15,5	78,067
	weich:	75,18 » 15,8	79,635.

Indem wir, wie früher, die Mittel der Werthe nehmen, leiten wir zur Correction der Leitungsfähigkeit für Temperatur die folgenden Formeln ab:

für harte Drähte

$$\lambda = 77{,}964 - 0{,}28648\,t + 0{,}0006582\,t^2$$

für weiche Drähte

$$\lambda = 79{,}327 - 0{,}29149\,t + 0{,}0006697\,t^2.$$

Zink.

Arsenfreies Zink wurde durch Destillation gereinigt, die Drähte sämmtlich gepreſst. Tabelle V giebt die erhaltenen Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 109, S. 26.

Tabelle V.

	1. Draht		2. Draht		3 Draht	
Länge:	502,2mm		394mm		372mm	
Durchmesser:	0,588mm		0,513mm		0,519mm	
Leituugsfähigkeit vor dem Erhitzen	23,1° = 26,744	reducirt auf 0° = 29,093	18,5° = 26,903	reducirt auf 0° = 28,836	18,0° = 26,835	reducirt auf 0° = 28,639
Leitungsfähigkeit nach 1tägigem Erhitzen auf 100°	23,7 = 26,695	0 = 29,103	17,5 = 27,081	0 = 28,918	18,5 = 26,784	0 = 28,636
do. nach 2tägigem Erh.			18,5 = 26,980	0 = 28,919	17,4 = 26,885	0 = 28,632

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen berechnet wurden, waren:

1. Draht				2. Draht				3 Draht			
°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
11,60	27,915	27,902	+ 0,013	11,20	27,706	27,687	+ 0,019	11,16	27,518	27,513	+ 0,005
24,24	26,639	26,653	— 0,014	26,12	26,187	26,199	— 0,012	25,96	26,088	26,090	— 0,002
41,33	25,077	25,086	— 0,009	39,55	24,951	24,959	— 0,008	40,10	24,812	24,820	— 0,008
55,08	23,925	23,926	— 0,001	54,18	23,719	23,716	+ 0,003	56,85	23,423	23,428	— 0,005
70,27	22,757	22,747	+ 0,010	72,32	22,330	22,330	0,000	17,73	22,306	22,295	+ 0,011
82,01	21,924	21,912	+ 0,012	85,77	21,407	21,414	— 0,007	85,40	21,348	21,339	+ 0,009
98,07	20,865	20,875	— 0,010	100,23	20,540	20,534	+ 0,006	98,95	20,462	20,472	— 0,010

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht: $\lambda = 29{,}114 - 0{,}10727\,t + 0{,}00023721\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}36845\,t + 0{,}00081476\,t^2$,

für den 2. Draht: $\lambda = 28{,}881 - 0{,}10949\,t + 0{,}00026162\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}37912\,t + 0{,}00090585\,t^2$,

für den 3. Draht: $\lambda = 28{,}649 - 0{,}10424\,t + 0{,}00021824\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}36385\,t + 0{,}00076177\,t^2$.

Die Leitungsfähigkeit der Drähte ward nicht verändert, nach mehrtägigem Erhitzen auf 100°. Der für Zink (galvanoplastisch niedergeschlagen, geschmolzen und gepreſst) gefundene Werth der Leitungsfähigkeit war

	reducirt auf 0°
27,39 bei 17,6°	29,220.

Indem wir diese Werthe wie vorher behandeln, finden wir die Formel für Zink:

$$\lambda = 29{,}022 - 0{,}10752\,t + 0{,}0002401\,t^2.$$

Kadmium.

Das Metall wurde nach der, in Pogg. Ann. Bd. 110 S. 21, beschriebenen Methode gereinigt, die Drähte sämmtlich gepreſst. Tabelle VI giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle VI.

	1. Draht	2. Draht	3. Draht
Länge	625mm	559mm	439mm
Durchmesser	0,641mm	0,678mm	0,684mm

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht			°C.	2. Draht			°C.	3. Draht		
	beob.	berechn.	Diff.		beob.	berechn.	Diff.		beob.	berechn.	Diff.
8,87	23,327	23,329	− 0,002	8,89	23,374	23,400	− 0,026	14,60	21,849	21,859	− 0,010
20,75	22,351	22,338	+ 0,013	21,59	22,280	22,270	+ 0,010	22,05	21,318	21,310	+ 0,008
34,47	21,241	21,255	− 0,014	36,37	21,075	21,059	+ 0,016	39,65	20,072	20,061	+ 0,011
49,40	20,138	20,150	− 0,012	48,52	20,157	20,146	+ 0,011	54,45	19,065	19,067	− 0,002
63,39	19,188	19,186	+ 0,002	62,9	19,171	19,162	+ 0,009	68,10	18,179	18,194	− 0,015
77,74	18,292	18,268	+ 0,024	80,0	18,109	18,131	− 0,022	81,20	17,393	17,397	− 0,004
93,55	17,325	17,339	− 0,014					89,90	16,896	16,888	+ 0,008

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht: $\lambda = 24{,}100 - 0{,}088554\,t + 0{,}0001740\,t^2$ oder $\lambda = 100 - 0{,}36744\,t + 0{,}0007221\,t^2$.
für den 2. Draht: $\lambda = 24{,}240 - 0{,}096753\,t + 0{,}0002548\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}39915\,t + 0{,}0010511\,t^2$.
für den 3. Draht: $\lambda = 22{,}974 - 0{,}078004\,t + 0{,}0001147\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}33953\,t + 0{,}0004995\,t^2$.

Die nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° erhaltenen Veränderungen in der Leitungsfähigkeit der Drähte, sind unglücklicher Weise verloren gegangen. Es mag bemerkt werden, dafs diese Veränderungen sehr gering waren und dafs eine Abnahme in der Leitungsfähigkeit stattfand.

Die Leitungsfähigkeit des Kadmium war gefunden worden [1])

	reducirt auf 0°.
22,10 bei 18,8°	23,678.

Wir leiten daher in der oben angegebenen Weise für Kadmium die Formel ab:

$$\lambda = 23{,}725 - 0{,}087476\,t + 0{,}0001797\,t^2.$$

Wenn reines Kadmium über 80° C. erhitzt wird, so wird es äufserst spröde, ja es kann sogar in einem heifsen Mörser mit der gröfsten Leichtigkeit gepulvert werden. Wir würden die Bestimmungen der Drähte nicht haben ausführen können, wenn sie nicht überfirnifst gewesen wären, da sie sonst durch das Bewegen des Oeles beim Umrühren in Stücke zerfallen wären. Es ist bemerkenswerth, dafs diese Aenderung in der molecularen Beschaffenheit der Drähte nicht irgend erheblich in der Leitungsfähigkeit sichtbar wird.

Zinn.

Gereinigt durch Auflösen von käuflichem Zinn in Salpetersäure und Reduciren des gewaschenen Oxyds mit Lampenrufs. Gepreſste Drähte wurden angewendet. Tabelle VII enthält die Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222.

Tabelle VII.

	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
Länge:	279mm		375mm		315mm	
Durchmesser:	0,559mm		0,634mm		0,729mm	
Leitungsfähigkeit vor dem Erhitzen	18,2° = 10,970	reducirt auf 0° = 11,710	18,1° = 11,532	reducirt auf 0° = 12,324	18,2° = 12,285	reducirt auf 0° = 13,108
nach 1täg. Erhitzen	19,4 = 11,124	0 = 11,926	19,1 = 11,442	0 = 12,273	18,4 = 12,291	0 = 13,124
nach 2täg. Erhitzen	27,0 = 10,852	0 = 11,956	18,6 = 11,448	0 = 12,257	18,4 = 12,296	0 = 13,129
nach 3täg. Erhitzen	28,0 = 10,835	0 = 11,980	18,4 = 11,464	0 = 12,264	—	—

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

	1. Draht				2. Draht				3. Draht		
° C.	beob.	berechn.	Diff.	° C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
12,90	11,4110	11,4202	— 0,0092	11,80	11,7144	11,7227	— 0,0083	10,00	12,649	12,660	— 0,011
25,27	10,9320	10,9246	+ 0,0074	26,32	11,1287	11,1153	+ 0,0134	26,54	11,944	11,934	+ 0,010
40,55	10,3570	10,3436	+ 0,0134	40,04	10,5805	10,5732	+ 0,0073	39,52	11,408	11,391	+ 0,017
54,15	9,8498	9,8558	— 0,0060	54,02	10,0451	10,0526	— 0,0075	56,27	10,717	10,727	— 0,010
70,53	9,2980	9,3046	— 0,0066	70,02	9,4883	9,4961	— 0,0078	70,30	10,189	10,202	— 0,013
83,13	8,9033	8,9078	— 0,0045	85,02	9,0102	9,0127	— 0,0025	85,72	9,654	9,657	— 0,003
100,90	8,3937	8,3881	+ 0,0056	98,50	8,6158	8,6096	+ 0,0062	97,30	9,279	9,270	+ 0,009

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht: $\lambda = 11{,}9613 - 0{,}042902\,t + 0{,}00007422\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}35867\,t + 0{,}00062053\,t^2$.

für den 2. Draht: $\lambda = 12{,}2419 - 0{,}044965\,t + 0{,}00008213\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}36730\,t + 0{,}00067088\,t^2$.

für den 3. Draht: $\lambda = 13{,}1186 - 0{,}046561\,t + 0{,}00007206\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}35492\,t + 0{,}00054929\,t^2$.

Wir sehen aus diesen Resultaten, dafs nach Erwärmen auf 100° Draht 1 und 2 an Leitungsfähigkeit in geringem Grade abnahmen, während Draht 3 wenig zunahm. Die Leitungsfähigkeit von Zinn wurde gefunden:

	reducirt auf 0°
11,45 bei 21	12,351

und indem wir, wie früher, die Formel für Zinn berechneten, fanden wir:

$$\lambda = 12{,}366 - 0{,}044554\,t + 0{,}00007588\,t^2.$$

Blei.

Gereinigt durch Glühen des zweimal umkrystallisirten essigsauren Salzes. Die Drähte 1 und 2 waren gepreſst, Draht 3 gezogen. Keine Veränderung der Leitungsfähigkeit konnte nach zweitägigem Erhitzen auf 100° bemerkt werden. Tabelle VIII giebt die Resultate.

Tabelle VIII.

	1. Draht	2. Draht	3. Draht
Länge:	416mm	453mm	389mm
Durchmesser:	0,669mm	0,698mm	0,959mm

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche bei jeder der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht beob.	1. Draht berechn.	1. Draht Diff.	°C.	2. Draht beob.	2. Draht berechn.	2. Draht Diff.	°C.	3. Draht beob.	3. Draht berechn.	3. Draht Diff.
14,55	7,9365	7,9336	+ 0,0029	14,50	7,8685	7,8653	+ 0,0032	12,40	7,9038	7,9022	+ 0,0016
25,40	7,6129	7,6152	— 0,0023	25,70	7,5336	7,5392	— 0,0056	26,20	7,4967	7,4968	— 0,0001
40,30	7,2036	7,2071	— 0,0035	40,37	7,1405	7,1397	+ 0,0008	39,60	7,1309	7,1324	— 0,0015
54,80	6,8423	6,8420	+ 0,0003	54,80	6,7789	6,7775	+ 0,0014	54,60	6,7565	6,7585	— 0,0020
70,33	6,4881	6,4863	+ 0,0018	69,63	6,4392	6,4370	+ 0,0022	69,70	6,4205	6,4187	+ 0,0018
84,52	6,1964	6,1929	+ 0,0035	34,80	6,1189	6,1218	— 0,0029	84,40	6,1250	6,1229	+ 0,0021
99,35	5,9159	5,9189	— 0,0030	100,10	5,8388	5,8381	+ 0,0007	98,85	5,8642	5,8658	— 0,0016

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht: $\lambda = 8{,}3882 - 0{,}032346\,t + 0{,}0007540\,t^2$ oder $\lambda = 100 - 0{,}38561\,t + 0{,}0008989\,t^2$.
für den 2. Draht: $\lambda = 8{,}3147 - 0{,}032055\,t + 0{,}0007307\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}38553\,t + 0{,}0008792\,t^2$.
für den 3. Draht: $\lambda = 8{,}2925 - 0{,}032468\,t + 0{,}0008011\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}39153\,t + 0{,}0009661\,t^2$.

Der für die Leitungsfähigkeit von Blei gefundene Werth war:

	reducirt auf 0°.
7,77 bei 17,3° C.	8,304

und indem wir die Mittelwerthe wie oben behandeln, erhalten wir die Formel:

$$\lambda = 8{,}318 - 0{,}032237\,t + 0{,}00007608\,t^2$$

Arsenik.

Durch Sublimation gereinigt. Kleine Stäbe wurden von einem verhältnifsmäfsig dichten Stück geschnitten und an Kupferdrähte angelöthet; aber wegen der äufsersten Sprödigkeit des Arseniks wurden die Stäbe in Glasröhren gethan, deren Enden mit Gyps verschlossen waren, durch welchen die Kupferdrähte hindurchgingen. Da diese, um den Gyps zu trocknen, mehre Tage im Wasserbade erhitzt wurden, so zeigte sich nach zweitägigem Erhitzen im Oelbade keine Veränderung in der Leitungsfähigkeit.

Die für die Leitungsfähigkeit des Arseniks gefundenen Werthe stimmen so gut überein, als man erwarten kann, wenn man bedenkt, dafs die Stäbe mit der Hand angefertigt waren, und dafs das Metall etwas porös war. Die Schwierigkeiten, Stäbe des Metalls von gehöriger Länge zu erhalten, sind so grofs, dafs wir uns mit zwei Reihen begnügt haben. Diese sind in Tabelle IX gegeben.

Tabelle IX.

	1. Stab.	2. Stab.
Länge:	50,4mm	55,5mm
Durchmesser:	0,93mm	1,01mm

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche für jede der folgenden mittleren Temperaturen gefunden wurden, waren:

1. Stab				2. Stab			
°C	beob	ber.	Diff.	°C.	beob.	ber.	Diff.
14,20	5,0203	5,0180	+ 0,0023	13,50	4,0051	4,0037	+ 0,0014
25,30	4,8007	4,8008	— 0,0001	24,50	3,8371	3,8450	— 0,0079
37,80	4,5710	4,5736	— 0,0026	40,15	3,6367	3,6311	+ 0,0056
55,00	4,2854	4,2906	— 0,0052	55,55	3,4447	3,4341	+ 0,0106
70,00	4,0767	4,0722	+ 0,0045	69,90	3,2559	3,2628	— 0,0069
85,30	3,8810	3,8764	+ 0,0046	82,50	3,1144	3,1221	— 0,0077
101,00	*3,7005*	3,7041	— 0,0036	99,80	2,9485	2,9435	+ 0,0050

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden, und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Stab: $\lambda = 5{,}3168 - 0{,}021874\,t + 0{,}00005846\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}41141\,t + 0{,}0011000\,t^2$,

für den 2. Stab: $\lambda = 4{,}2078 - 0{,}015506\,t + 0{,}00002843\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}36851\,t + 0{,}00067570\,t^2$.

Indem wir das Mittel der beiden für Arsenik bei 0° gefundenen Werthe nehmen, so erhalten wir für die Correction der Leitungsfähigkeit für Temperatur die Formel:

$$\lambda = 4{,}7623 - 0{,}018571\,t + 0{,}00004228\,t^2.$$

Antimon.

Gereinigt durch zweimaliges Umkrystallisiren von käuflich reinem weinsaurem Antimonoxyd-Kali, Glühen und Schmelzen mit Antimonsäure.

Da Antimon so sehr spröde ist, so konnte man nicht damit in Form von Draht umgehen. Es wurde daher im Kopfe einer Thonpfeife geschmolzen und in den Stiel hinabfliefsen gelassen. Auf diese Weise konnten wir Drähte des Metalls erhalten, mit denen sich arbeiten liefs. Nachdem der Kopf abgebrochen worden war, wurden die Enden des Stiels so heifs gemacht, dafs das Metall schmolz: es wurden nun reine Kupferdrähte in das flüssige Metall geschoben und dieses hielt beim Erstarren jene fest. Die freien Enden der Kupferdrähte wurden dann an die dicken Kupferdrähte im Troge angelöthet. Unglücklicherweise wurden die Kupferdrähte im Pfeifenstiele nach zwei- oder dreitägigem Erhitzen jedesmal locker und mufsten von Neuem angelöthet werden; es konnten daher keine zuverlässigen Bestimmungen gemacht werden über die Wirkung von mehrtägigem Erhitzen auf 100° auf die Leitungsfähigkeit. Es mag jedoch im Allgemeinen erwähnt werden, dafs die Leitungsfähigkeit abnahm.

Da der Durchmesser des Pfeifenstiels nicht genau gemessen werden kann und man nicht wissen konnte, ob in den Drähten Höhlungen waren (verursacht durch Zusam-

menziehen beim Abkühlen und Krystallisiren), so wurde die zuerst beobachtete Leitungsfähigkeit = 100 gesetzt. Tabelle X giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle X.

	1. Draht				2. Draht				3. Draht		
°C.	beob.	ber.	Diff.	°C.	beob.	ber.	Diff.	°C.	beob.	ber.	Diff.
10,00	100,000	100,052	− 0,052	8,40	100,000	99,999	+ 0,001	13,80	100,000	99,901	+ 0,099
26,35	94,062	93,910	+ 0,152	25,60	93,947	93,850	+ 0,097	22,30	96,378	96,514	− 0,136
40,40	88,982	89,089	− 0,107	42,45	88,139	88,329	− 0,190	38,65	90,552	90,527	+ 0,025
54,55	84,633	84,664	− 0,031	57,80	83,707	83,731	− 0,024	53,50	85,671	85,692	− 0,021
70,65	80,126	80,152	− 0,026	69,45	80,691	80,517	+ 0,174	69,65	81,118	81,082	+ 0,036
83,50	77,071	76,953	+ 0,118	86,85	76,138	76,159	− 0,021	84,45	77,480	77,454	+ 0,026
99,40	73,430	73,484	− 0,054	101,25	72,922	72,953	− 0,031	98,80	74,448	74,480	− 0,032

Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Formeln waren:

für den 1. Draht: $\lambda = 104{,}095 - 0{,}41487\,t + 0{,}0010755\,t^2$ oder $\lambda = 100 - 0{,}39855\,t + 0{,}0010332\,t^2$,

für den 2. Draht: $\lambda = 103{,}190 - 0{,}38721\,t + 0{,}0008748\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}37524\,t + 0{,}0008477\,t^2$,

für den 3. Draht: $\lambda = 105{,}801 - 0{,}44541\,t + 0{,}0012995\,t^2$ » $\lambda = 100 - 0{,}42099\,t + 0{,}0012283\,t^2$.

Die beobachteten und die berechneten Werthe der Leitungsfähigkeit stimmen in dieser und der vorhergehenden Tabelle nicht so gut überein, deswegen, weil die Temperatur des Bades nicht genau dieselbe war wie die des Drahtes: denn in einem Falle hatte die Hitze die mit Luft gefüllte Glasröhre, im andern die Wände des Pfeifenstieles zu passiren, ehe sie an das Metall gelangte.

Die Leitungsfähigkeit des Antimon wurde gefunden[1]):

	reducirt auf 0°
4,29 bei 18,7°	4,6172.

Indem wir diesen reducirten Werth, wie vorher angegeben, behandeln, erhalten wir für Antimon die Formel:

$$\lambda = 4{,}6172 - 0{,}018389\,t + 0{,}00004785\,t^2.$$

Wismuth.

Gereinigt durch Reduction von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mittelst Lampenruſs. Die Drähte waren gepreſst. Tabelle XI giebt die erhaltenen Resultate.

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 222

Tabelle XI.

	1. Draht		2. Draht		3. Draht	
Länge:	117mm		121,4mm		42,5mm	
Durchmesser:	0,596mm		0,596mm		0,217mm	
Leitungsfähigkeit vor dem Erhitzen	16,6° = 1,1787	reducirt auf 0° = 1,2517	18,8° = 1,1036	reducirt auf 0° = 1,1773	16,6° = 1,2215	reducirt auf 0° = 1,2951
do. nach 1täg. Erhitzen	17,6 = 1,3599	0 = 1,4494	19,0 = 1,3110	0 = 1,3995	17,8 = 1,3683	0 = 1,4569
do. nach 2täg. Erhitzen	18,2 = 1,3595	0 = 1,4521	19,0 = 1,3121	0 = 1,4006	17,6 = 1,3709	0 = 1,4587
do. nach 3täg. Erhitzen	18,0 = 1,3624	0 = 1,4541	19,9 = 1,3096	0 = 1,4023	17,9 = 1,3710	0 = 1,4603

Die Mittel der Leitungsfähigkeiten, welche für jede der folgenden Temperaturen gefunden wurden, waren:

°C.	1. Draht beob.	berechn.	Diff.	°C.	2. Draht beob.	berechn.	Diff.	°C.	3. Draht beob.	berechn	Diff.
9,20	1,4059	1,4058	+ 0,001	8,60	1,3654	1,3641	+ 0,0013	9,40	1,4129	1,4128	+ 0,0001
26,15	1,3226	1,3226	0,000	24,00	1,2909	1,2935	— 0,0026	25,65	1,3329	1,3339	— 0,0010
39,50	1,2609	1,2614	— 0,005	38,75	1,2287	1,2297	+ 0,0010	43,05	1,2551	1,2538	+ 0,0013
57,25	1,1863	1,1858	+ 0,005	55,30	1,1591	1,1593	— 0,0002	57,45	1,1913	1,1912	+ 0,0001
68,95	1,1397	1,1397	0,000	68,90	1,1058	1,1050	+ 0,0008	71,60	1,1315	1,1328	— 0,0013
84,35	1,0833	1,0833	0,000	84,00	1,0478	1,0474	+ 0,0004	88,60	1,0671	1,0666	+ 0,0005
96,35	1,0428	1,0429	— 0,001	95,90	1,0039	1,0042	— 0,0006				

Die Formeln, welche von diesen Beobachtungen abgeleitet wurden, und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für den 1. Draht: $\lambda = 1{,}4535 - 0{,}0052831\,t + 0{,}00001060\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}36347\,t + 0{,}0007293\,t^2$,
für den 2. Draht: $\lambda = 1{,}4049 - 0{,}0047972 + 0{,}000006452\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}34146\,t + 0{,}0005762\,t^2$,
für den 3. Draht: $\lambda = 1{,}4603 - 0{,}0051286\,t + 0{,}000007737\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}35120\,t + 0{,}0005298\,t^2$.

Wir sehen aus dem Obigen, wie die Leitungsfähigkeit von Wismuth nach eintägigem Erhitzen auf 100° zugenommen hat. Diese Zunahme ist in der That so äufserst schnell, dafs man sie in den ersten zwei Stunden von fünf zu fünf Minuten verfolgen kann. Draht 1 änderte sich am ersten Tage um 16 Proc., Draht 2 um 19 Proc. und Draht 3 um 12 Proc. Draht 1 und 2 waren von demselben Stücke. Dieses Verhalten erklärt den Umstand, dafs die Leitungsfähigkeit von Wismuth-Drähten so variirt; denn in der hier oft erwähnten Arbeit wurde das Maximum der Differenz bei 12 Drähten 22 Proc. gefunden. Beim Pressen der Drähte ist die Hitze der Presse nie constant, so dafs, wenn bei grofser Erhitzung gepreſst wurde, wahrscheinlich Drähte von hoher Leitungsfähigkeit resultiren würden.

Die Leitungsfähigkeit des Wismuths wurde gefunden:

	reducirt auf 0°
1,19 bei 13,8°	1,2484

und indem wir, wie vorher, das Mittel der Werthe nehmen, finden wir die Formel für Wismuth

$$\lambda = 1{,}2454 - 0{,}0043858\,t + 0{,}000007134\,t^2$$

Quecksilber.

Gereinigt durch wochenlanges Stehenlassen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul über Quecksilber, während es oft gut damit umgeschüttelt wurde. Die Bestimmungen wurden in einer calibrirten Thermometerröhre gemacht, an deren Enden Glasröhren von 13 bis 14^{mm} Weite angeschmolzen und wie aus Fig. 6 Taf. II ersichtlich, ge-

bogen waren. Das angewandte Quecksilber war von verschiedenen Darstellungen. Die Röhren wurden mit heifsem Quecksilber gefüllt, abkühlen gelassen und der Widerstand bestimmt. Diefs wurde zweimal wiederholt und der Widerstand gleich gefunden; es wurde daher angenommen, dafs wir auf diese Weise eine Röhre mit Quecksilber füllen können, ohne Luftbläschen. Diefs wird bewiesen durch die zwei erhaltenen Formeln, welche so gut mit einander übereinstimmen; denn [illegible] bläschen da gewesen wären, so würden sich [illegible] ere Differenzen gefunden haben, da man kaum annehmen kann, dafs sie in beiden Fällen gleich grofs gewesen wären.

Das Quecksilber war mit [illegible] Apparate verbunden durch amalgamirte Kupferdrähte von [illegible] bis 5^{mm} Dicke. Tabelle XII giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle XII.

Länge der Röhre 269^{mm}
Durchmesser der Röhre 1,424^{mm}

1. Reihe.				2. Reihe.			
°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
0,00	1,6529	1,6533	− 0,0004	0,00	1,6521	1,6530	− 0,0009
20,95	1,6272	1,6268	+ 0,0004	20,55	1,6276	1,6272	+ 0,0004
39,92	1,6010	1,6018	− 0,0008	40,45	1,6003	1,6011	− 0,0008
60,40	1,5741	1,5738	+ 0,0003	59,82	1,5750	1,5746	+ 0,0004
80,70	1,5454	1,5450	+ 0,0004	79,78	1,5465	1,5462	+ 0,0003
99,30	1,5174	1,5177	− 0,0003	99,90	1,5162	1,5164	− 0,0002

Die Formeln, welche von den Beobachtungen abgeleitet wurden und aus welchen die Leitungsfähigkeit berechnet wurde, waren:

für die 1. Reihe: $\lambda = 1{,}6533 - 0{,}001237\,t - 0{,}000001297\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}07482\,t - 0{,}0000785\,t^2$,
für die 2. Reihe: $\lambda = 1{,}6530 - 0{,}001224\,t - 0{,}000001434\,t^2$
oder $\lambda = 100 - 0{,}07405\,t - 0{,}00008676\,t^2$.

Der für die Leitungsfähigkeit von Quecksilber gefundene Werth war

	reducirt auf 0°
1,63 bei 22,8°	1,6588

Indem wir wie vorher das Mittel der Werthe nehmen, erhalten wir die Formel für Quecksilber:

$$\lambda = 1{,}656 - 0{,}0012326\,t - 0{,}00001368\,t^2.$$

Tellurium.

Um das käufliche Metall zu reinigen, wurde es in Königswasser gelöst, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Ueberschufs von kohlensaurem Natron geschmolzen, die Masse in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Baryt versetzt, um etwa vorhandene selenige Säure niederzuschlagen. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft mit Ueberschufs von Salzsäure, der Rückstand in Wasser wieder gelöst und durch schweflige Säure gefällt.

Da die Leitungsfähigkeit desselben so gering ist, so wurden Stäbe von ungefähr 15^{mm} Länge und 3 bis 5^{mm} Durchmesser angewandt. Stäbe 1 und 2 waren von derselben Darstellung. Stab 3 von einer andern. Die Messungen der Stäbe konnten nicht genau ausgeführt werden, wir haben deshalb den zuerst beobachteten Werth der Leitungsfähigkeit = 100 gesetzt. Tabelle XIII giebt die erhaltenen Resultate.

Tabelle XIII.

	Stab 1		Stab 2	Stab 3
Leitungsfähigkeit vor dem Erhitzen	15,4° = 100		15,9° = 100	15,6° = 100
do. nach 1 täg. Erhitzen	15,4 = 79,145		13,0 = 86,50	12,6 = 83,16
do. » 2 » »	16,0 = 45,449		13,6 = 76,51	14,1 = 69,23
do. » 3 » »	16,0 = 22,378		16,4 = 70,43	16,9 = 61,25
do. » 4 » »	15,0 = 16,129		16,6 = 65,68	17,2 = 54,92
do. » 5 » »	15,2 = 8,068		16,8 = 61,68	17,8 = 50,69
do. » 6 » »	15,0 = 6,989		17,2 = 56,85	16,6 = 46,11
do. » 7 » »	14,2 = 5,787		16,6 = 54,88	16,4 = 42,35
do. » 8 » »	15,5 = 4,800		16,1 = 51,33	15,8 = 38,64
do. » 9 » »	16,8 = 4,621		15,6 = 46,27	16,2 = 35,31
do. » 10 » »	15,3 = 4,894		16,2 = 45,26	16,4 = 33,50
do. » 11 » »	15,0 = 4,181	reducirt auf	16,6 = 42,10	16,8 = 30,97
do. » 12 » »	16,1 = 4,1371	0° = 3,7662	17,4 = 41,31	18,2 = 29,98
do. » 13 » »	14,6 = 4,0844	0 = 3,7646	16,0 = 39,28	15,6 = 28,21
do. » 14 » »			17,1 = 37,72	16,8 = 26,73
do. » 15 » »			15,4 = 35,35	15,4 = 23,68
do. » 16 » »			15,6 = 32,23	16,0 = 19,43
do. » 17 » »			17,0 = 29,92	17,6 = 16,65
do. » 18 » »			17,6 = 28,11	17,0 = 14,43
do. » 19 » »			16,2 = 26,25	16,4 = 12,59
do. » 20 » »			13,0 = 25,54	14,4 = 11,68
do. » 21 » »			13,4 = 24,12	13,6 = 10,34
do. » 22 » »			12,8 = 23,29	13,6 = 9,32
do. » 23 » »			13,6 = 22,00	14,1 = 8,64
do. » 24 » »			14,1 = 21,45	13,8 = 7,92

do.	» 25 »	»				14,6	= 20,86		14,6	= 7,36	
do.	» 26 »	»				15,8	= 20,17		14,2	= 6,97	
do.	» 27 »	»				16,0	= 19,74		14,8	= 6,66	
do	» 28 »	»				13,0	= 19,68	reducirt auf	15,8	= 6,52	
do.	» 29 »	»				12,2	= 19,650	0° = 19,977	15,8	= 6,35	
do.	» 30 »	»				12,0	= 19,633	0 = 19,955	12,6	= 6,12	reducirt auf
do.	» 31 »	»				11,9	= 19,633	0 = 19,953	12,0	= 6,0464	0° = 5,6161
do.	» 32 »	»							11,8	= 6,0330	0 = 5,6134
do.	» 33 »	»							12,2	= 6,0602	0 = 5,6191

Die Mittel der für die Leitungsfähigkeit gefundenen Werthe bei den folgenden mittleren Temperaturen waren:

	Stab 1				Stab 2				Stab 3		
°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.	°C.	beob.	berechn.	Diff.
10,40	3,9566	3,9575	— 0,0009			*A.*		4,2	5,6646	5,6797	— 0,0151
25,25	4,5212	4,5240	— 0,0028	3,7	19,976	19,972	+ 0,004	22,8	6,7456	6,7392	+ 0,0064
38,85	5,3940	5,3846	+ 0,0094	11,8	19,650	19,660	— 0,010	39,4	8,6703	8,5781	+ 0,0922
55,10	6,9089	6,9060	+ 0,0029	22,4	19,477	19,466	+ 0,011	53,9	10,8480	10,9426	— 0,0946
70,45	8,8706	8,9019	— 0,0313	29,4	19,468	19,473	— 0,005	69,5	14,2472	14,3441	— 0,0969
83,10	11,0316	11,0018	+ 0,0298					83,6	18,4043	18,2406	+ 0,1637
99,40	14,3690	14,3764	— 0,0074			*B.*		98,8	23,3209	23,3769	— 0,0560
				29,4	19,468	19,496	— 0,028				
				34,6	19,546	19,544	+ 0,002				
				39,7	19,689	19,653	+ 0,036				
				55,3	20,513	20,464	+ 0,049				
				69,2	21,825	21,942	— 0,117				
				86,4	25,096	25,019	+ 0,077				
				103,6	29,765	29,784	— 0,019				

Die Formeln, welche von den Beobachtungen abgeleitet wurden und nach welchen die jedesmaligen berechneten Werthe erhalten wurden, waren:

Für Stab 1:

$$\lambda = 3{,}7619 + 0{,}011614\,t + 0{,}0006598\,t^2 + 0{,}0000029\,94\,t^3$$

oder $\lambda = 100 + 0{,}30873\,t + 0{,}01754\,t^2 + 0{,}00007959\,t^3$,

Für Stab 2, *A*:

$$\lambda = 20{,}162 - 0{,}055238\,t + 0{,}001065\,t^2$$

oder $\lambda = 100 - 0{,}27447\,t + 0{,}005290\,t^2$,

Für Stab 2, *B*:

$$\lambda = 20{,}014 - 0{,}029569\,t + 0{,}0000939\,t^2 + 0{,}00001063\,t^3$$

oder $\lambda = 100 - 0{,}14774\,t + 0{,}0004692\,t^2 + 0{,}00005314\,t^3$,

Für Stab 3:

$$\lambda = 5{,}5752 + 0{,}019274\,t + 0{,}0013235\,t^2 + 0{,}000003068\,t^3$$

oder $\lambda = 100 - 0{,}34571\,t + 0{,}02374\,t^2 + 0{,}00005539\,t^3$.

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, dafs sich Tellur von den andern Metallen sehr verschieden verhält; man sieht, um wie viel sich die Leitungsfähigkeit bei fortgesetztem Erhitzen auf 100° verringert und wie grofs die Verschiedenheit in der Zeit ist, die erfordert wird, um eine constante Leitungsfähigkeit der Stäbe zu erhalten, oder in andern Worten, bis die Leitungsfähigkeit durch Erhitzen auf 100° nicht mehr verändert wird. Stab 1 erforderte 13 Tage, Stab 2 32 Tage und Stab 3 33 Tage; und wenn wir die zuerst beobachtete Leitungsfähigkeit = 100 setzen, so wurde Stab 1 auf 4, Stab 2 auf 19,6 und Stab 3 auf 6 reducirt.

Wenn wir nun die Bestimmungen der Leitungsfähigkeit der drei Stäbe bei verschiedenen Temperaturen betrachten, so fällt uns der grofse Mangel an Uebereinstimmung in den Resultaten auf. Bei der ersten Reihe bemerken wir, dafs die Leitungsfähigkeit mit der Temperatur rasch steigt, bei der zweiten findet eine Abnahme bis zu 29,4° statt, dann eine Zunahme, die ebenso schnell mit der Temperatur steigt wie vorher. Der dritte Stab verhält sich wie der erste. Es wurde vermuthet, dafs die enorme Veränderung der Leitungsfähigkeit mit einer durch das Erhitzen veränderten krystallinischen Structur verbunden sey. Stab 1 zeigte aber nach dem Erhitzen keine veränderte Structur; Stab 2 und 3

werden von Zeit zu Zeit wieder geprüft werden, um zu sehen, ob sie ihre ursprüngliche Leitungsfähigkeit wieder erlangen.

Alle drei Stäbe verhalten sich beim ersten Erhitzen bis zu 70° — 80° wie Metalle, d. h. ihre Leitungsfähigkeit nimmt bis zu dieser Temperatur ab, während sie dann zuzunehmen beginnt. Die Temperatur dieses Wendepunktes wird beim Erhitzen nach jedem Tage niedriger und bei den Stäben 1 und 3 ist er so zu sagen verschwunden.

Dieses Verhaltens wegen kann man Tellur als das Verbindungsglied zwischen Metallen und Metalloiden ansehen, denn nach Hittorf[1]) nimmt Selen bei steigender Temperatur sehr schnell an Leitungsfähigkeit zu, Graphit und Gaskohle[2]) verhalten sich ebenso; dann wieder hat Becquerel bewiesen, dafs Gase erhitzt besser leiten als kalt. Aus diesen Thatsachen lernen wir eine andere Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften der Metalle und Metalloïde kennen; nämlich dafs die Leitungsfähigkeit der Metalle bei Erhöhung der Temperatur abnimmt, während die der Metalloïde unter denselben Verhältnissen zunimmt.

Um die mit den reinen Metallen erhaltenen Resultate besser vergleichen zu können, geben wir die folgenden Tabellen. Tabelle XIV enthält alle von den Beobachtungen durch die Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Formeln, die Leitungsfähigkeit jedes Metalles bei $0° = 100$ gesetzt. Tabelle XV giebt das Mittel jener Formeln.

Tabelle XIV.

Silber 1, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}38394\,t + 0{,}0009723\,t^2$
» » weich:	$\lambda = 100 - 0{,}37725\,t + 0{,}0008900\,t^2$
» 2, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}38915\,t + 0{,}0010472\,t^2$
» » weich:	$\lambda = 100 - 0{,}39287\,t + 0{,}0010625\,t^2$
» 3, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}37544\,t + 0{,}0009724\,t^2$
» » weich:	$\lambda = 100 - 0{,}37855\,t + 0{,}0009647\,t^2$

1) Pogg. Ann. Bd. 84 S. 214.
2) Pogg. Ann. Bd. 103 S. 432.

Kupfer	1, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}37351\,t + 0{,}0007716\,t^2$
»	» weich:	$\lambda = 100 - 0{,}37291\,t + 0{,}0007781\,t^2$
»	2, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}39173\,t + 0{,}0009384\,t^2$
»	» weich:	$\lambda = 100 - 0{,}38797\,t + 0{,}0008986\,t^2$
»	3, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}39639\,t + 0{,}0010173\,t^2$
»	» weich:	$\lambda = 100 - 0{,}39954\,t + 0{,}0010003\,t^2$
Gold	1, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}36405\,t + 0{,}0008181\,t^2$
»	» weich:	$\lambda = 100 - 0{,}37017\,t + 0{,}0008526\,t^2$
»	2, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}35877\,t + 0{,}0007807\,t^2$
»	3, hart:	$\lambda = 100 - 0{,}37551\,t + 0{,}0009309\,t^2$
»	» weich:	$\lambda = 100 - 0{,}36877\,t + 0{,}0008490\,t^2$
Zink	1:	$\lambda = 100 - 0{,}36845\,t + 0{,}0008147\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}37911\,t + 0{,}0009058\,t^2$
»	3:	$\lambda = 100 - 0{,}36385\,t + 0{,}0007618\,t^2$
Kadmium	1:	$\lambda = 100 - 0{,}36745\,t + 0{,}0007220\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}39915\,t + 0{,}0010511\,t^2$
»	3:	$\lambda = 100 - 0{,}33953\,t + 0{,}0004995\,t^2$
Zinn	1:	$\lambda = 100 - 0{,}35867\,t + 0{,}0005205\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}36730\,t + 0{,}0006709\,t^2$
»	3:	$\lambda = 100 - 0{,}35492\,t + 0{,}0005493\,t^2$
Blei	1:	$\lambda = 100 - 0{,}38561\,t + 0{,}0008989\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}38553\,t + 0{,}0008788\,t^2$
»	3:	$\lambda = 100 - 0{,}39153\,t + 0{,}0009661\,t^2$
Arsenik	1:	$\lambda = 100 - 0{,}41141\,t + 0{,}0011000\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}36851\,t + 0{,}0006757\,t^2$
Antimon	1:	$\lambda = 100 - 0{,}39855\,t + 0{,}0010332\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}37524\,t + 0{,}0008477\,t^2$
»	3:	$\lambda = 100 - 0{,}42099\,t + 0{,}0012283\,t^2$
Wismuth	1:	$\lambda = 100 - 0{,}36383\,t + 0{,}0007293\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}34146\,t + 0{,}0004593\,t^2$
»	3:	$\lambda = 100 - 0{,}35120\,t + 0{,}0005298\,t^2$
Quecksilber	1:	$\lambda = 100 - 0{,}074820\,t - 0{,}00007847\,t^2$
»	2:	$\lambda = 100 - 0{,}074047\,t - 0{,}00008676\,t^2$
Tellurium	1:	$\lambda = 100 + 0{,}30873\,t + 0{,}017540\,t^2 + 0{,}00007959\,t^3$
»	2, *A*:	$\lambda = 100 - 0{,}27447\,t + 0{,}0053802\,t^2$
»	2, *B*:	$\lambda = 100 - 0{,}14774\,t + 0{,}00046917\,t^2 + 0{,}00005314\,t^3$
»	3:	$\lambda = 100 + 0{,}34571\,t + 0{,}023739\,t^2 + 0{,}00005539\,t^3$.

Tabelle XV.

Silber	$\lambda = 100 - 0{,}38287\,t + 0{,}0009848\,t^2$
Kupfer	$\lambda = 100 - 0{,}38701\,t + 0{,}0009009\,t^2$
Gold	$\lambda = 100 - 0{,}36745\,t + 0{,}0008443\,t^2$
Zink	$\lambda = 100 - 0{,}37047\,t + 0{,}0008274\,t^2$
Kadmium	$\lambda = 100 - 0{,}36871\,t + 0{,}0007575\,t^2$
Zinn	$\lambda = 100 - 0{,}36029\,t + 0{,}0006136\,t^2$
Blei	$\lambda = 100 - 0{,}38756\,t + 0{,}0009146\,t^2$
Arsen	$\lambda = 100 - 0{,}38996\,t + 0{,}0006879\,t^2$
Antimon	$\lambda = 100 - 0{,}39826\,t + 0{,}0010364\,t^2$
Wismuth	$\lambda = 100 - 0{,}35216\,t + 0{,}0005728\,t^2$
Mittel	$\lambda = 100 - 0{,}37647\,t + 0{,}0008340\,t^2$.

Aus der letztern Tabelle sieht man, wie nahe die Werthe der Constanten y und z übereinstimmen, und um diefs in noch auffallenderer Weise zu zeigen, so sind die nach diesen Formeln berechneten Werthe der Leitungsfähigkeit bei 0°, 20°, 40°, 60°, 80° und 100° in Tabelle XVI zusammengestellt, zugleich mit den Werthen, die sich für diese Temperaturgrade aus dem Mittel jener Formeln berechnen.

Tabelle XVI.

° C.	Silber	Kupfer	Gold	Zink	Kadmium	Zinn	Blei	Arsen	Antimon	Wismuth	nach dem Mittel der Formeln berechnet	gröfste Differenz vom Mittel
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	0,00
20	92,74	92,62	92,99	92,92	92,93	93,04	92,62	92,56	92,45	93,18	92,80	0,38
40	86,26	85,96	86,65	86,50	86,46	86,51	85,96	85,82	85,73	86,83	86,27	0,56
60	80,57	80,01	80,98	80,75	80,60	80,59	80,04	79,80	79,84	80,93	80,41	0,61
80	75,67	74,80	76,01	75,66	75,35	75,10	74,85	74,50	74,77	75,49	75,23	0,78
100	71,56	70,31	71,70	71,23	70,70	70,11	70,39	69,88	70,54	70,51	70,69	1,01

In Tabelle XVII geben wir die Leitungsfähigkeit der Metalle bei $0° = 100$, verglichen mit einem harten Silberdraht bei $0° = 100$, und ferner die bei $100°$, einen harten Silberdraht $= 100$ gesetzt.

Tabelle XVII.

	Leitungsfähigkeit		
	bei 0°	bei 100°	bei 100°
Silber, hart	100	71,56	100
Kupfer, hart	99,95	70,27	98,20
Gold, hart	77,96	55,90	78,11
Zink	29,02	20,67	28,89
Kadmium	23,72	16,77	23,44
Zinn	12,36	8,67	12,12
Blei	8,32	5,86	8,18
Arsen	4,76	3,33	4,65
Antimon	4,62	3,26	4,55
Wismuth	1,245	0,878	1,227

Aus diesen Tabellen dürfen wir wohl das Gesetz ableiten, dafs »*alle reinen Metalle im festen Zustande ihre Leitungsfähigkeit zwischen* 0° *und* 100° *in demselben Maafse verändern*,« vorzüglich da wir finden, dafs Drähte desselben Metalles fast dieselben Unterschiede zeigen, als zwischen den mittlern Resultaten für verschiedene Metalle gefunden wurde. In Tabelle XVIII sind zwei Beispiele hiervon gegeben.

Tabelle XVIII.

°C.	Kupfer		Kadmium	
	1. weich	3. weich	2.	3.
0	100,00	100,00	100,00	100,00
20	92,85	92,41	92,44	93,41
40	86,33	85,62	85,72	87,22
60	80,43	79,63	79,84	81,42
80	75,15	74,44	74,79	76,03
100	70,49	70,05	70,60	71,04

In Tabelle XIX sind die Widerstände der Kupferdrähte 1, 2 und 3 und die aus dem Mittel aller sechs Formeln berechneten enthalten: wir stellen diese zusammen, um zu beweisen, dafs der Widerstand eines Drahtes nicht (wie von einigen Forschern auf diesem Gebiete behauptet wird) in geradem Verhältnifs mit der Temperatur zunimmt, sondern dafs die Formel für die Correction des Widerstandes für Temperatur $\lambda = x + yt + zt^2$ und nicht $\lambda = x + yt$ ist.

Tabelle XIX.

1. Draht.

hart			weich		
°C.	Widerstand	Zunahme des Widerstandes für 1°	°C.	Widerstand	Zunahme des Widerstandes für 1°
0	98,382	—	0	98,241	—
16,86	104,74	0,3771	17,00	104,67	0,3782
29,88	109,81	0,3825	29,63	109,54	0,3813
51,03	118,72	0,3985	50,22	118,08	0,3950
69,52	126,59	0,4057	69,60	126,23	0,4021
83,77	132,60	0,4085	83,42	132,21	0,4072
98,60	139,22	0,4142	99,37	139,10	0,4112

2. Draht.

0	98,412	—	0	97,902	—
19,17	105,98	0,3948	18,96	105,28	0,3891
30,95	110,88	0,4028	31,86	110,59	0,3982
98,53	118,32	0,4102	52,05	119,08	0,4069
69,22	127,16	0,4153	70,27	126,85	0,4119
83,77	133,31	0,4166	83,81	132,58	0,4138
99,00	139,80	0,4181	99,57	139,36	0,4164

3. Draht.

0	99,384	—	0	97,806	—
12,65	104,42	0,3981	13,45	103,14	0,3966
25,61	109,82	0,4075	26,15	108,41	0,4055
39,52	115,72	0,4134	39,35	113,99	0,4113
53,92	121,85	0,4167	55,50	120,95	0,4170
69,90	128,54	0,4171	69,90	127,00	0,4176
84,87	134,82	0,4175	84,67	133,25	0,4186
99,92	140,94	0,4159	99,05	139,32	0,4190

Widerstand berechnet aus dem Mittel der sechs für das Kupfer gefundenen Formeln			Widerstand berechnet aus dem Mittel von allen Formeln		
0	100	—	0	100	—
20	107,97	0,3985	20	107,76	0,3880
40	116,33	0,4082	40	115,91	0,3977
60	124,98	0,4163	60	124,36	0,4060
80	133,69	0,4211	80	132,92	0,4115
100	142,22	0,4222	100	141,46	0,4146

Die mit einer Formel von vier oder mehr Gliedern berechneten Werthe würden noch besser mit den beobachteten übereingestimmt haben, als die gegebenen. Wir haben, wie Tabelle XX zeigt, für einen harten Kupferdraht (natürlich erst für mehrere Tage auf 100° erhitzt), eine Formel mit drei und eine mit vier Gliedern berechnet, und man wird sehen, um wie viel besser die mit der erstern berechneten Werthe übereinstimmen mit den Beobachtungen.

Tabelle XX.

		I.		II.	
°C.	beobachtet	berechnet	Diff.	berechnet	Diff.
10,9	95,169	95,166	+0,003	95,134	+0,035
30,1	88,537	88,534	+0,003	88,588	−0,051
49,5	82,610	82,605	+0,005	82,627	−0,017
69,0	77,320	77,334	−0,014	77,297	+0,023
82,8	73,976	73,966	+0,010	73,926	+0,050
97,9	70,579	70,580	−0,001	70,619	−0,040

I. berechnet nach Formel:

$$\lambda = 99{,}307 - 0{,}39301\,t + 0{,}0012318\,t^2 - 0{,}000002193\,t^3.$$

II. berechnet nach der Formel:

$$\lambda = 99{,}137 - 0{,}37675\,t + 0{,}0008728\,t^2$$

Wir haben uns indefs begnügt mit einer Formel von drei Gliedern, da die daraus berechneten Werthe gewöhnlich mit den Beobachtungen so weit übereinstimmen als einem Unterschiede von 0,1° bis 0,2° entspricht, und da die Berechnungen viergliedriger Formeln die mit der Untersuchung verbundene Arbeit ungeheuer vermehrt haben würde.

Es könnte aber gefragt werden, wie es komme, dafs die für Drähte desselben Metalles erhaltenen Formeln so sehr variiren, dafs sie in der That Unterschiede zeigen, die fast der mittleren Differenz der verschiedenen Metalle gleich sind. Dafs hieran nicht Beobachtungsfehler Schuld sind, davon haben wir uns wiederholt überzeugt; denn man vergleiche die Formeln der harten (oder vielmehr theilweise weichen) und der weichen Drähte, und sehe wie gut sie mit einander übereinstimmen. Es scheint jedoch wohl daran zu liegen, dafs die moleculare Beschaffenheit der Drähte

in jedem Falle verschieden ist: denn man betrachte nur den Einfluſs, den mehrtägiges Erhitzen der Drähte desselben Metalles auf 100° hervorbringt, und wie verschieden verhalten sie sich! Man nehme z. B. Kupfer: Die Leitungsfähigkeit von Draht 1 nimmt fast ebenso sehr zu, als ob er weich würde. Draht 2 verhält sich theilweise so, Draht 3 fast gar nicht. Und hier mag erwähnt werden, daſs Silber- und Kupferdrähte durch Erhitzen auf 100° geschmeidiger werden und ihre Elasticität verlieren, während Gold gar nicht weicher zu werden scheint. Wiederum bei Kadmium haben wir gezeigt, daſs es bei 80° spröde wird, und hier finden wir, daſs die Formeln mehr als bei irgend einem andern Metall verschieden sind. Ferner betrachte man die mit Wismuth oder Tellur erhaltenen Resultate, und es kann wenig Zweifel seyn, daſs der Grund, warum die Formeln von Drähten desselben Metalles nicht übereinstimmen, darin liegt, daſs die moleculare Beschaffenheit in jedem verschieden ist. Und daſs die Differenzen wirklich daher kommen, kann man auch aus dem Umstande schlieſsen, daſs bei den Metallen, deren Drähte nach dem Erhitzen ihre Leitungsfähigkeit entweder gar nicht oder nur in geringem Grade verändert haben, die Formeln der einzelnen Drähte sehr genau mit einander übereinstimmen; man vergleiche z. B. Blei, Zinn und Quecksilber. Das Mittel der in den Tabellen gegebenen Werthe für die Leitungsfähigkeit stimmt mit dem der früheren Bestimmungen sehr gut überein, welche mit Drähten von Metallen von verschiedenen Darstellungen gemacht wurden.

Die folgenden Fragen haben sich uns im Laufe der gegenwärtigen Untersuchung aufgedrängt, deren Beantwortung wir uns selbst vorbehalten. Wir beabsichtigen sie zu Gegenständen kurzer Mittheilungen zu machen, die wir von Zeit zu Zeit der Royal Society vorlegen werden.

Wird ein hartgezogener Draht durch bloſses Liegenlassen etwas weich werden, und umgekehrt wird ein weicher

Draht theilweise hart werden? Werden Wismuth und Tellur durch Zeit oder durch starke Erkältung ihre ursprüngliche Leitungsfähigkeit wieder erlangen? Können wir durch Erhitzen von Tellur etc. auf 200° oder höher, dasselbe Resultat in viel kürzerer Zeit hervorbringen als bei 100°? Welches sind die thermoelektrischen Eigenschaften von Wismuth und Tellur, nachdem sie für mehre Tage auf 100° erhitzt worden sind? Haben sie sich nicht verändert? Es ist eine merkwürdige Thatsache, dafs Wismuth, welches am einen Ende der thermoelektrischen Reihe steht, an Leitungsfähigkeit zugenommen hat, nachdem es mehre Tage auf 100° erhitzt worden ist, während Antimon und Tellur, am anderen Ende der Reihe, abnehmen, das eine nur wenig, das andere, in der thermoelektrischen Reihe höher stehende, ganz bedeutend. Wird geschmolzenes Tellur im flüssigen Zustande besser leiten, als fest? — Welchem Gesetze folgen die Legirungen in Hinsicht auf den Einfluſs der Temperatur auf ihre Leitungsfähigkeit?

II. *Ueber die Volumscurven der gesättigten Salzlösungen; von P. Kremers.*

Aus den Werthen, welche früher an verschiedenen Orten für die relative Löslichkeit der Salzatome und für die relativen Volumina der concentrirteren Lösungen angegeben wurden, lassen sich, wenn auch nicht immer ganz genau so doch wenigstens annähernd, die relativen Volumina berechnen, welche die gesättigten Salzlösungen besitzen. Diese Berechnungen haben insofern wohl einigen theoretischen Werth, als es sich bei der Erklärung des Phänomens der Lösung und Krystallisation nicht bloſs darum handelt, wie viele der verschiedenen Salzatome eine constante Was-

sermenge bei den verschiedenen Temperaturen aufzulösen vermag, sondern weiter auch noch darum, bis zu welchem Grade die physikalischen Eigenschaften der lösenden Wassermenge dadurch modificirt werden können.

Die gesättigten Salzlösungen, deren Volumscurven im Nachfolgenden behandelt werden, sind solche, deren Salzatome entstehen, wenn ein Atom der Gruppe

Li	Na'	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

sich mit einem Atom der Gruppe Cl, Br, J oder einem der beiden Atomcomplexe O, SO_3 und O, NO_5 verbindet.

Da die Volumina der gesättigten Salzlösungen aufserhalb der Beobachtungsgränzen liegen, so wird zunächst der Punkt erörtert werden müssen, ob nämlich die Erscheinungen innerhalb der Beobachtungsgränzen derart regelmäfsig sind, dafs sie auch weitere Schlüsse erlauben.

Wie schon aus einer frühern (Bd. 104, S. 136) Zusammenstellung ersichtlich ist, nehmen die Volumina der Salzlösungen, wenn bei constanter Temperatur nach und nach eine constante Anzahl von Salzatomen von einer gegebenen Wassermenge aufgelöst wird, anfänglich nicht gleichmäfsig, sondern in steigendem Maafse zu, wohingegen bei höheren Concentrationsgraden die Differenzen sich derart nähern, dafs sie an besagtem Orte als gleich angenommen wurden. Ob nun diese Differenzen wirklich ganz gleich und also die Volumscurven [1]) der Salzlösungen bei höhern Concentrationsgraden gerade Linien sind oder nicht, das möchte für

1) Diese Volumscurven, bei welchen die Temperatur constant und der Concentrationsgrad variabel ist, sind nicht zu verwechseln mit den andern Volumscurven, bei welchen die Temperatur variabel und der Concentrationsgrad constant ist.

die Temperatur von 19°,5 C. wohl leicht zu entscheiden seyn, da bei den in dieser Hinsicht anzustellenden Berechnungen nicht erst durch Interpolation gefundene, sondern die unmittelbar beobachteten Werthe zu Grunde gelegt werden können.

Aus den beiden früher (Bd. 99, S. 444) für die Concentrationsgrade von 43,79 und 103,59 Atomen LiCl beobachteten Werthen des Volums berechnet sich, wenn die Curve eine gerade Linie wäre, für den zwischenliegenden Concentrationsgrad von 64,51 Atomen das Volum 113,03, welches also um 0,04 gröfser ist als das beobachtete Volum 112,99; aus den beiden für die Concentrationsgrade von 64,51 und 143,47 Atomen LiCl beobachteten Werthen des Volums dagegen berechnet sich bei gleicher Annahme für den zwischenliegenden Concentrationsgrad von 103,59 Atomen das Volum 121,23, welches also um 0,06 kleiner ist als das beobachtete Volum 121,29. Die Volumscurve LiCl ist demnach auch bei den höhern Concentrationsgraden keine gerade Linie, sie nähert sich dieser nur, weil sie hier einen Inflexionspunkt hat, welcher den vorstehenden Zahlen zufolge zwischen den beiden Concentrationsgraden 64,51 und 103,59 liegen mufs. Der Inflexionspunkt wird bei einem Concentrationsgrade von ungefähr 80 Atomen liegen. In gleicher Weise berechnen sich aus den früher (Bd. 104, S. 155) angeführten Beobachtungen auch für die Volumscurven LiBr und LiJ Inflexionspunkte und zwar für die Volumscurve LiBr bei einem Concentrationsgrade von etwa 52 und für die Volumscurve LiJ bei einem Concentrationsgrade von etwa 37 Salzatomen. Alle drei Inflexionspunkte sind derart, dafs die Volumscurven bei niedrigeren Concentrationsgraden ihre convexe und bei höhern Concentrationsgraden ihre concave Seite der Abscissenaxe zukehren und wenn auch die Lage der Inflexionspunkte nicht ganz genau bestimmt seyn sollte, so ist doch deren Abstand zu bedeutend, als dafs der hinsichtlich der Aufeinanderfolge der drei Inflexionspunkte und der relativen Gewichte der Salzatome beobachtete Zusam-

menhang durch etwaige Correctionen gestört werden könnte. Das Atom Li, das leichteste der eingangs zusammengestellten neun Atome, scheint zugleich auch dasjenige Atom zu seyn, welches in Verbindung mit den Atomen Cl oder Br oder J Salzatome liefert, deren Volumscurven ihren Inflexionspunkt bei der relativ niedrigsten Temperatur haben. Die Volumscurve NaJ hat den früher (Bd. 103, S. 67) angeführten Beobachtungen zufolge ihren Inflexionspunkt erst bei dem Concentrationsgrade von etwa 75 Salzatomen und die beiden Volumscurven NaBr und NaCl können den früher (Bd. 104, S. 136) angeführten Differenzen zufolge denselben Punkt erst bei einem noch höhern Concentrationsgrade zeigen. Von den übrigen Volumscurven sind es nur noch zwei, bei welchen innerhalb der Beobachtungsgränzen ein Inflexionspunkt nachgewiesen werden konnte, nämlich ZnJ und ZnBr. Die Curve ZnJ besitzt denselben bei etwa 76 und die Curve ZnBr bei etwa 121 Salzatomen.

Wenn nun auch in Folge der so sehr verschiedenen Löslichkeit der Salzatome die vorliegenden Beobachtungen nur mangelhaft sind, so lassen dieselben sich doch alle dahin zusammenfassen, dafs die Inflexionspunkte der Jodüre bei dem niedrigsten, die der Bromüre bei dem nächsthöhern und die der Chlorüre bei dem höchsten Concentrationsgrade liegen und dafs ferner bei den einzelnen Gliedern dieser drei Gruppen der den Inflexionspunkt bezeichnende Concentrationsgrad zunimmt mit dem zunehmenden Gewichte der eingangs angeführten neun Atome.

Inwieweit die Lage der Inflexionspunkte durch Aenderungen der Temperatur verändert wird, möchte nun wohl zunächst zu erörtern seyn. Auch diesen Punkt möglichst genau, d. h. ohne Benutzung von Interpolationswerthen zu behandeln, ist von den bei 19°,5 C. beobachteten sechs Inflexionspunkten nur bei einem ausführbar, nämlich bei dem der Curve ZnBr. Die Concentrationsgrade, welche sich aus den frühern (Bd. 108, S. 118) Beobachtungen als

die Lage der Inflexionspunkte bei den wachsenden Temperaturen bezeichnend berechnen, sind folgende:

bei	0° C.	= 123	Atome	Zn Br
»	19°,5	= 121	»	»
»	40	= 120	»	»
»	60	= 119	»	»
»	80	= 119	»	»
»	100	= 119	»	»

In dem vorliegenden Falle sind demnach die Aenderungen, welche die Lage des Inflexionspunktes durch Aenderungen der Temperatur erleidet, derart, dafs dieser Punkt mit steigender Temperatur in niedrigere Concentrationsgrade fortrückt, jedoch nicht in gleichem, sondern in abnehmendem Verhältnisse.

In welcher Weise ferner die Lage der fünf übrigen Inflexionspunkte durch Aenderungen der Temperatur verändert wird, das möchte aus den frühern Beobachtungen wohl nicht mit derselben Bestimmtheit abzuleiten seyn, es sey denn, dafs die Verschiebung dieses Punktes mitunter eine Gröfse erreiche, bei welcher etwaige Interpolationsfehler unberücksichtigt bleiben können.

Ob nun dieser Fall mitunter eintritt, wird sich ergeben aus den Zahlen der nächstfolgenden Tabelle, in welcher die ersten und zweiten Differenzen der früher an verschiedenen Orten behandelten Volumscurven [1]) zusammengestellt sind. Die daselbst in ein und derselben horizontalen Linie angeführten ersten Differenzen bezeichnen die Volumszunahme für den Fall, dafs das Volum des lösenden Wassers bei der nebenstehenden Temperatur durch 10000 ausgedrückt und darin nach und nach die constante Anzahl von 20 Salzatomen aufgelöst wird. Zum wie vielten Male diefs geschehen, ist durch die den verticalen Columnen überschriebenen Zahlen angedeutet.

1) Bei einigen sind kleine Correctionen angebracht.

Li Cl

	1		2		3		4		5
[illegible]		44	402	12	414	6	420	— 2	418
19,5		34	410	8	418	6	424	0	424
40		32	408	8	416	7	423	1	424
60		34	399	10	409	9	418	4	422
80	[illegible]	38	385	12	397	13	410	6	416
100	324	42	366	18	384	16	400	7	407

Temp.	1		2		3
0° C.	337	70	407	43	450
19,5	380	48	428	34	462
40	400	38	438	30	468
60	405	35	440	29	469
80	399	37	436	31	467
100	386	42	428	28	456

K Cl

Temp.	1		2
0° C.	560	60	620
19,5	596	42	638
40	611	34	645
60	612	31	643
80	603	34	637
100	589	35	624

Mg Cl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	174	63	237	26	263	32	295	13	308
19,5	196	50	246	22	268	30	298	12	310
40	198	48	246	20	266	31	297	11	308
60	188	50	238	23	261	30	291	13	304
80	171	53	224	26	250	33	283	14	297
100	145	62	207	29	236	36	272	16	288

Zn Cl

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	177	149	326	52	378	15	393	12	405
19,5	228	124	352	42	394	8	402	10	412
40	264	106	370	34	404	3	407	8	415
60	291	89	380	29	409	— 1	408	9	417
80	311	76	387	20	407	1	408	9	417
100	323	69	392	12	404	1	405	9	414

Cd Cl

mp.	1		2		3		4		5
C.	283	57	340	31	371	20	391	15	406
5	316	46	362	24	386	16	402	12	414
	334	45	379	18	397	13	410	9	419
	345	44	389	16	405	10	415	7	422
	351	45	396	13	409	8	417	6	423
	354	44	398	12	410	6	416	6	422

Ca Cl

mp.	1		2		3		4		5
C.	206	67	273	32	305	24	329		
5	238	52	290	28	318	22	340	22	362
	249	48	297	27	324	21	345	24	369
	246	50	296	28	324	23	347	24	371
	234	55	289	30	319	26	345	26	371
	215	60	275	35	310	31	341	29	370

Sr Cl

mp.	1		2		3
C.	212	74	286		
5	248	58	306	32	338
	262	53	315	28	343
	262	52	314	29	343
	252	55	307	32	339
	234	61	295	37	332

Ba Cl

mp.	1		2
C.	264		
5	304	50	354
	321	43	364
	322	45	367
	313	47	360
	297	52	349

Li Br

mp.	1		2		3		4		5
C.	528	33	561	9	570	0	570	—5	565
5	553	22	575	5	580	—2	578	—5	573
	558	20	578	4	582	—2	580	—4	576
	551	21	572	6	578	—1	577	—3	574
	536	23	559	10	569	2	571	—2	569
	513	31	544	11	555	5	560	2	562

NaBr

Temp.	1		2		3		4	
0° C.	472	86	538	34	572			
19,5	522	42	564	24	588	18	606	
40	547	32	579	18	597	15	612	
60	556	28	584	16	600	15	615	
80	553	28	581	19	600	14	614	
100	542	30	572	22	594	16	610	

KBr

Temp.	1		2		3
0° C.	708	60	768		
19,5	750	40	790	24	814
40	770	29	799	22	821
60	774	27	801	18	819
80	767	29	796	19	815
100	753	31	784	23	807

MgBr

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	334	54	388	36	424	22	446	17	463
19,5	362	40	402	30	432	18	450	14	464
40	369	36	405	28	433	16	449	13	462
60	362	38	400	28	428	16	444	13	457
80	346	42	388	31	419	17	436	13	449
100	322	49	371	34	405	20	425	14	439

ZnBr

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	283	156	439	63	502	20	522	15	537
19,5	328	144	472	48	520	13	533	14	547
40	358	139	497	36	533	7	540	13	553
60	381	131	512	27	539	5	544	11	555
80	398	125	523	19	542	2	544	— 4	540
100	413	115	528	13	541	—1	540	13	553

CdBr

Temp.	1		2		3
0° C.	435	57	492		
19,5	474	44	518	12	530
40	497	39	536	8	544
60	511	34	545	8	553
80	517	34	551	5	556
100	518	34	552	5	557

CaBr

p.	1		2		3		4		5
1.	341	53	394	39	433	22	455	28	483
	378	40	418	30	448	18	466	24	490
	394	34	428	27	455	18	473	20	493
	393	37	430	27	457	16	473	21	494
	383	40	423	30	453	17	470	21	491
	364	46	410	35	445	18	463	22	485

SrBr

p.	1		2		3
1.	358	67	425	33	458
	400	48	448	24	472
	419	40	459	20	479
	421	41	462	18	480
	413	43	456	20	476
	397	47	444	24	468

BaBr

p.	1		2		3
1.	464	63	527	41	568
	510	42	552	32	584
	531	34	565	29	594
	535	34	569	27	596
	528	37	565	28	593
	513	41	554	31	585

LiJ

p.	1		2		3		4		5
1.	683	24	707	7	714	— 3	711		
	719	12	731	—1	730	— 7	723	—10	713
	735	8	743	—7	736	— 7	729	—12	717
	735	10	745	—7	738	—11	727	— 8	719
	727	10	737	—3	734	—11	723	—12	711
	709	16	725	—3	722	— 9	713	— 8	705

NaJ

p.	1		2		3		4		5
1.	672	56	728	32	760	17	777	2	779
	732	28	760	19	779	9	788	—1	787
	766	14	780	12	792	2	794	—2	792
	781	10	791	6	797	2	799	—5	794
	785	8	793	5	798	0	798	—6	792
	778	0	778	16	794	0	794	—7	787

KJ

Temp.	1		2		3		4
0° C.	892	53	945	39	984		
19,5	944	28	972	27	999	12	1011
40	972	16	988	19	1007	9	1016
60	983	10	993	18	1011	4	1015
80	982	10	992	15	1007	4	1011
100	972	13	985	13	998	4	1002

MgJ

Temp.	1		2		3		4
0° C.	492	58	550	32	582	14	596
19,5	532	38	570	22	592	8	600
40	548	32	580	14	594	6	600
60	550	30	580	10	590	4	594
80	540	30	570	14	584	2	586
100	520	38	558	12	570	2	572

ZnJ

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	520	118	638	78	716	27	743	—2	741
19,5	570	102	672	64	736	23	759	—4	755
40	599	99	698	56	754	16	770	—5	765
60	617	100	717	49	766	11	777	—4	773
80	627	104	731	44	775	7	782	—7	775
100	635	102	737	43	780	1	781	—8	773

CdJ

Temp.	1		2
0° C.	642		
19,5	680	22	702
40	704	16	720
60	718	14	732
80	726	12	738
100	728	10	738

CaJ

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	492	58	550	34	584	26	610	24	634
19,5	540	40	580	20	600	20	620	20	640
40	564	26	590	20	610	14	624	18	642
60	572	28	600	12	612	14	626	4	630
80	566	32	598	10	608	14	622	10	632
100	552	36	588	12	600	12	612	12	624

SrJ

mp.	1		2		3		4		5
C.	536	60	596	36	632	36	668		
5	590	32	622	26	648	28	676	28	704
	618	20	638	18	656	22	678	30	708
	628	16	644	14	658	20	678	26	704
	626	14	640	14	654	20	674	26	700
	612	20	632	14	646	18	664	26	690

BaJ

mp.	1		2		3		4
C.	602	56	658	34	692		
5	658	30	688	20	708	38	746
	688	18	706	12	718	34	752
	700	12	712	10	722	30	752
	698	14	712	6	718	32	750
	686	16	702	8	710	30	740

Den vorstehenden Zahlen zufolge sind die Aenderungen, che die Lage der Inflexionspunkte in den fünf noch t behandelten Fällen durch Aenderungen der Temperatur idet, bedeutender als selbige weiter oben für ZnBr be- net wurden und wird daher eine nähere Betrachtung ı dieser Verhältnisse wohl nicht ganz ohne Resultat ı.

In den beiden Fällen ZnJ und NaJ ist nun der Ein- ; der Temperatur auf die Lage des Inflexionspunktes entlich derselbe wie in dem vorerwähnten Falle ZnBr. LiJ dagegen und, noch viel deutlicher ausgesprochen, LiBr ist der Einfluſs der Temperatur auf die Lage des xionspunktes nur bis zu bestimmten Gränzen derselbe darüber hinaus der entgegengesetzte von dem bisher bachteten und wenn endlich bei LiCl der Einfluſs der peratur sich nur in der zuletzt angegebenen Weise ert, so tritt also auch hier wieder der schon so oft bachtete Wahrscheinlichkeitsfall ein, daſs die angege- en Erscheinungen, wenn nur innerhalb weiterer Gränzen bachtet, nicht wesentlich verschieden seyn würden.

Was nun weiter den Verlauf der Volumscurven zu bei- Seiten der Inflexionspunkte anlangt, so ist derselbe,

abgesehen von einigen wenigen Fällen, derart dafs die zweiten Differenzen um so kleiner werden, je mehr sie sich den Inflexionspunkten nähern. Sind die Inflexionspunkte überschritten, so erreichen die zweiten Differenzen, soweit wenigstens bisher bekannt, nirgendwo eine besonders bemerkenswerthe Gröfse.

Da von den in vorangehender Tabelle zusammengestellten Salzen einzelne in dem Grade löslich sind, dafs der Concentrationsgrad von 10 Atomen von der Löslichkeitsgränze mitunter noch weit entfernt ist, so sind für diese Salze in der nachstehenden Tabelle, so weit die vorliegenden Beobachtungen gestatten[1]), noch weitere Differenzen angeführt.

Li Cl.

Temp.		6		7
0° C.	0	418	—4	414
19,5	—2	422	—4	418
40	—1	423	—5	418
60	—3	419	—1	418
80	—1	445	—1	414
100	2	409	—1	408

Zn Cl.

Temp.		6		7
0° C.	13	418	2	420
19,5	10	422	4	426
40	14	426	2	428
60	9	426	4	430
80	7	414	4	428
100	8	422	2	424

Cd Cl.

Temp.		6
0° C.	13	419
19,5	10	424
40	8	427
60	8	430
80	7	430
100	6	428

Ca Cl.

Temp.		6
0° C.		
19,5	20	382
40	19	388
60	21	392
80	19	390
100	17	387

Li Br

		6
	—10	555
	—11	562
	—11	565
	—11	563
	— 8	561
	— 9	553

1) d. h. soweit sie derselben Versuchsreihe angehören.

Zn Br.

Temp.		6		7
0° C.	15	552	0	552
19,5	14	561	—3	558
40	13	566	—4	562
60	13	568	—2	566
80	27	567	—3	564
100	11	564	—2	562

Wenn nun, was zwar nicht ganz genau ist, was indefs für die vorliegende Untersuchung wohl hinreichend seyn möchte, angenommen wird, dafs die in einer der beiden vorangehenden Tabellen zuletzt angeführte Differenz auch für die höhern Concentrationsgrade dieselbe bleibt, so berechnen sich bei Zugrundelegung der früher an verschiedenen Orten angeführten Löslichkeitswerthe für die Volumina der gesättigten Salzlösungen die in der nächstfolgenden Tabelle angeführten relativen Werthe.

Volum des lösenden Wassers = 100 bei jeder der nebenstehenden Temperaturen.

Temp.	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
0° C.	130,8	112,1	111,5	146,4	120,2	116,6	139,9	139,7	136,2
19,5	139,7	113,1	114,4	157,6	124,6	121,1	144,0	145,8	142,3
40	145,1	113,6	117,0	167,8	129,8	125,1	149,1	154,6	148,1
60	149,0	114,0	119,3	172,5	132,0	128,4	155,1	167,2	152,9
80	156,4	114,3	121,4	180,1	132,6	131,4	215,5	179,3	157,6
100	166,4	114,4	123,3	186,1	133,1	133,7	231,1	180,4	159,1
	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
19°,5 C.			129,7						117,5
40			130,4						119,4
60			130,8						121,3
80			132,1						123,2
100			133,7						126,7
	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
0° C.	113,1	107,2	104,1	127,1	114,9	117,2	138,1	129,7	128,9
19,5	121,7	110,1	105,9	132,4	117,9	119,3	142,2	133,8	137,8
40	138,6	113,0	107,2	150,2	121,4	121,8	147,6	138,7	143,3
60	145,2	117,1	108,2	166,4	125,3	124,0	170,5	144,9	145,8
80	150,3	118,5	109,0	169,9	130,9	126,1	186,4	155,3	148,8
100	156,2	119,9	109,5	173,2	140,1	128,2	193,1	171,4	151,6

Die vorstehenden Zahlenwerthe sind in Fig. 1 Taf. VI graphisch dargestellt und zwar derart, dafs die Temperaturen durch Abscissen und die Volumina durch Ordinaten ausgedrückt sind [1]). Diese 20 Curven haben das mit einander gemein, dafs sie mit steigender Temperatur von der Abscissenaxe ablaufen; sie unterscheiden sich dagegen wesentlich wieder dadurch, dafs, während einzelne derselben durch das ganze Beobachtungsintervall hindurch einen continuirlichen Verlauf nehmen, andere wieder die anfängliche Richtung so wenig beibehalten, dafs sie vielmehr als aus zwei verschiedenen Curven zusammengesetzt betrachtet werden können. Die Curven der erstgenannten Klasse bezeichnen die Volumina derjenigen gesättigten Salzlösungen, deren Salzatome innerhalb des ganzen Beobachtungsintervalls entweder wasserfrei oder in Verbindung mit einer constant bleibenden Anzahl von Wasseratomen herauskrystallisiren, wie etwa die Curven KCl oder BaCl; die Curven der letztgenannten Klasse dagegen bezeichnen mitunter die Volumina solcher gesättigten Salzlösungen, deren Salzatome in verschiedenen Abschnitten des beobachteten Temperaturintervalls mit verschiedenem Wassergehalt und demzufolge verschiedener Gestalt (Bd. 93 S. 153) herauskrystallisiren. Von den Salzlösungen dieser Art können vorerst nur vier mit Bestimmtheit hervorgehoben werden, nämlich Li Cl, Na Br, Na J und Sr Cl. Die vier in Fig. 1 Taf. VI näher bezeichneten Punkte, in welchen in den vier vorliegenden Fällen die beiden Curven sich schneiden, liegen bei Temperaturen, welche von den als Gränzen der verschiedenen Krystallisationen angegebenen so wenig sich unterscheiden, dafs beide wohl als identisch betrachtet werden können und möchte ein Gleiches auch wohl in den Fällen anzunehmen seyn, wo die Durchschnittspunkte der beiden Curven zwar ziemlich bestimmt hervortreten, über Gestalt und Wasser-

1) Der Deutlichkeit wegen mufsten einzelne Curven hin und wieder etwas verschoben werden. Diese Verschiebungen sind indefs nur ganz unbedeutend und unwesentlich.

gehalt der krystallisirenden Salze indefs noch wenig oder nichts bekannt ist[1]).

Die vorerwähnte Erscheinung, welcher zufolge ein und dasselbe Salz innerhalb verschiedener Temperaturgränzen auch verschiedene Volumscurven der gesättigten Lösung darbietet, läfst schon vermuthen, dafs es nicht gleichgültig seyn wird, welche von diesen verschiedenen Volumscurven mit einander zu vergleichen sind, wenn das Verhalten verschiedener Salze festgestellt und die scheinbar etwas verwickelten Verhältnisse der Fig. 1 Taf. VI auf möglichst einfache zurückgeführt werden sollen.

Es unterliegt nun zunächst wohl keinem Zweifel, dafs die relative Lage der Curven verschiedener Salze möglichst einfach nur dann seyn wird, wenn die Salze entweder sämmtlich wasserfrei oder sämmtlich mit einer constanten Anzahl von Wasseratomen krystallisiren. Da indefs die Gränzpunkte der verschiedenen Krystallisationen, wenn auch in gleicher Weise auf einander folgend, doch für jedes einzelne Salz durch verschiedene Intervalle getrennt sind und also nicht auf einander fallen (Bd. 86 S. 375), so kann bei dem bisher noch so beschränkten Beobachtungsintervall ein jeder derartiger Vergleich auf eine verhältnifsmäfsig nur geringe Anzahl von Salzen sich erstrecken. Die Curven der verschiedenen Krystallisationen ein und desselben Salzes bieten übrigens so manche Aehnlichkeit hinsichtlich ihrer relativen Lage dar, dafs auch dann noch mancher interes-

1) Es kann hier nicht unerwähnt bleiben, dafs auch Fälle vorliegen, wo der Durchschnittspunkt der beiden Curven und die Gränze der beiden Krystallisationsweisen bei merklich verschiedenen Temperaturen liegen, wie diefs z. B. bei der schwefelsauren Kalkerde und dem salpetersauren Lithon beobachtet wird. Die nächstliegende Ursache dieser Erscheinung möchte indefs wohl darin zu suchen seyn, dafs das Beharrungsvermögen der Körper je nach der verschiedenen Aeufserungsweise auch in verschiedener Stärke auftritt, so dafs also der Widerstand, welchen ein Salzatom ein und derselben mit wachsender Stärke einwirkenden Kraft entgegenzusetzen vermag, verschieden ist, je nachdem diese Kraft dasselbe aus der Lösung zu entfernen oder neu zu gestalten strebt.

santer Vergleich durchgeführt werden kann, wenn selbst die Curven verschiedener Krystallisationen von verschiedenen Salzen mit einander verglichen werden.

Damit nun die der Fig. 1 Taf. VI zu Grunde liegenden einfacheren Verhältnisse möglichst deutlich hervortreten, wird es vortheilhaft seyn, diese Figur zu zergliedern, wie dieſs auch schon früher (Bd. III S. 60) in ähnlichen Fällen geschehen.

In den beiden Figuren 2 und 3, welche die verschiedenen der Fig. 1 Taf. VI entlehnten Gruppen gesondert darstellen, sind die einzelnen Curven auch wieder wie früher bloſs durch das denselben eigenthümliche positivere Atom bezeichnet, wogegen das negativere den Curven ein und derselben verticalen Columne gemeinschaftliche Atom den einzelnen Columnen überschrieben ist. Die Temperaturen der Gränzpunkte [1]) verschiedener Krystallisationen oder der Kreuzungspunkte verschiedener Curven sind daselbst nicht näher angegeben, da sie annähernd geschätzt oder aus Fig. 1 Taf. VI ersehen werden können, dagegen aber die Anzahl der Wasseratome, in Verbindung mit welchen die einzelnen Salzatome aus der Lösung herauskrystallisiren.

Wenn in den beiden Figuren 2 und 3 die in ein und derselben horizontalen Columne befindlichen Gruppen mit einander verglichen werden, so muſs es sogleich auffallen, daſs dieselben, wenigstens in vielen Fällen, als nur wenig modificirt und hauptsächlich nur dadurch verschieden erscheinen, daſs etwaige wesentliche Punkte, wie etwa die Gränzpunkte verschiedener Krystallisationen oder die Durchschnittspunkte der Curven verschiedener Salze, in den einzelnen Gruppen nach beiden Richtungen des Coordinatensystems verschoben sind. Diese Verschiebungen sind in

1) Obgleich die Gränzpunkte verschiedener Krystallisationen ein und desselben Salzes eigentlich auch Kreuzungspunkte sind, sofern nämlich in Folge des Beharrungsvermögens der Körper die in einem solchen Punkte zusammentreffenden Curven auch über denselben hinaus verfolgt werden können, so wird es doch vortheilhaft seyn, diese verschiedene Bezeichnungsweise beizubehalten, um diese Punkte leicht von den Kreuzungspunkten der Curven verschiedener Salzatome zu unterscheiden.

manchen Fällen sehr gleichmäfsig und können in dieser Hinsicht hervorgehoben werden zunächst als wohl am deutlichsten hervortretend die drei Gruppen der zweiten horizontalen Columne in Fig. 3 Taf. VI, wo — selbst zwei bestimmte Punkte, nämlich der Kreuzungspunkt der beiden Curven Na und Sr + 6 und der Gränzpunkt der beiden Krystallisationen Sr + 6 und Sr + 2 [1]) sich ebensowohl von der Abscissenaxe als auch von der Ordinatenaxe entfernen, wenn das constante Atom Cl durch Br oder dieses durch J ersetzt wird. Dieselbe Erscheinung findet sich auch wieder in der ersten horizontalen Columne der Fig. 2 Taf. VI, wo nämlich die Curve Na und die Curve K sich schneiden, ferner in der zweiten horizontalen Columne dieser Figur und endlich auch noch in der dritten horizontalen Columne der Fig. 3 Taf. VI, hier indefs nur bei den Gruppen Cl und Br. Diese letztere aufsergewöhnliche Erscheinung, verbunden mit dem so eigenthümlichen Verlaufe der Curve BaJ, welchem zufolge es nicht unwahrscheinlich ist, dafs für das Salzatom BaJ bei etwa 26° Cels. die Gränze der beiden Krystallisationen von 2 und 6 Wasseratomen liegt, diese beiden Umstände sind insofern besonders bemerkenswerth, als auch sie wieder für die schon früher (Bd. 111 S. 101, Anm.) geäufserte Ansicht sprechen, dafs nämlich zusammengehörige Curvensysteme nicht als neben einander liegende Abschnitte eines oft complicirten Systems, sondern vielmehr nur als Modificationen des ursprünglichen Systems zu betrachten sind. Indem nämlich in den beiden Salzatomen KCl und BaCl das gemeinschaftliche Atom Cl durch ein anderes derselben Reihe, wie etwa Br oder J, ersetzt wird, werden auch beide Curven K und Ba nach beiden Richtungen des Coordinatensystems hin verschoben, und können daher, je nachdem die Verschiebungen der einzelnen Curven annähernd gleich oder sehr verschieden sind, Kreuzungspunkte auftreten, wie in der Columne Br, oder auch nicht, wie in der Columne J,

1) Dafs das Chlorstrontium bei Temperaturen von 60 bis 100° C. mit 2 Atomen Krystallwasser krystallisirt, ist zwar mittelst Analyse noch nicht bewiesen, aber doch *sehr wahrscheinlich* (Bd. 103 S. 66, Anm.).

woselbst nämlich die Curve Ba, verglichen mit der Curve K, in der Richtung der Abscissenaxe ganz bedeutend, in der Richtung der Ordinatenaxe dagegen verhältnifsmäfsig nur wenig verschoben erscheint. Ein dem vorliegenden ganz ähnlicher Fall findet sich in der zweiten horizontalen Columne der Fig. 2 Taf. VI. Während hier nämlich die beiden Curven Ba + 2 und Sr + 6 in der Columne Br sich ganz deutlich schneiden, bleibt es jedenfalls zweifelhaft, ob dieselben Curven in der Columne Cl unterhalb 0° C. sich schneiden werden, und haben sich dieselben in der Columne J erst so wenig überlagert, dafs die beiden Kreuzungspunkte noch ganz dicht beisammen liegen.

Um nun zu den Aenderungen überzugehen, welche die Modification der mittleren Volumscurven gesättigter Salzlösungen durch Aenderungen der Temperatur erleidet, so ist es selbstredend, dafs auch hier wieder, um möglichst einfache Verhältnisse zu erhalten, von den Curven verschiedener Salzatome diejenigen mit einander verglichen werden, welche ein und derselben Krystallisationsweise angehören. Da dieſs indefs bisher nur in einigen wenigen Fällen möglich ist, so werden auch im Folgenden die engen Gränzen dieses Vergleichs, so weit dieſs auch weiter oben zulässig erschien, überschritten.

Die Gröfse der Modification, welche die mittleren Volumscurven gesättigter Salzlösungen erleiden, ist, soweit dieselbe aus den vorstehenden Angaben berechnet werden konnte, in den nächstfolgenden drei Tabellen für die nebenstehenden Temperaturgrade angegeben.

I.

	$h = \mathrm{Li}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$	$h = \mathrm{Na}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$	$h = \mathrm{K}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$
Temp.	$m = \mathrm{Li}\underline{\mathrm{Br}}$	$m = \mathrm{Na}\underline{\mathrm{Br}}$	$m = \mathrm{K}\underline{\mathrm{Br}}$
0° C.	−0,082	+0,045	+0,059
19,5	111	37	56
40	141	32	56
60	134	61	57
80	+0,031	97	58
100	64	97	53

$k = Ca\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $k = Sr\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $k = Ba\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$

Temp.	$m = \underline{Ca\,Br}$	$m = \underline{Sr\,Br}$	$m = \underline{Ba\,Br}$
0° C.	—0,012	+0,030	—0,006
19,5	3	33	+0,021
40	49	35	28
60	54	44	24
80	9	44	22
100	+0,008	38	18

II.

$k = \left(\frac{Li+K}{2}\right)Cl$ $k = \left(\frac{Li+K}{2}\right)Br$ $k = \left(\frac{Li+K}{2}\right)J$

Temp.	$m = \underline{Na\,Cl}$	$m = \underline{Na\,Br}$	$m = \underline{Na\,J}$
0° C.	+0,075	+0,086	—0,012
19,5	110	106	19
40	133	114	40
60	150	123	86
80	177	149	+0,039
100	210	168	75

$k = \left(\frac{Ca+Ba}{2}\right)Cl$ $k = \left(\frac{Ca+Ba}{2}\right)Br$ $k = \left(\frac{Ca+Ba}{2}\right)J$

Temp.	$m = \underline{Sr\,Cl}$	$m = \underline{Sr\,Br}$	$m = \underline{Sr\,J}$
0° C.	+0,013	+0,059	+0,028
19,5	33	63	44
40	81	107	46
60	76	137	84
80	86	116	73
100	97	70	6

III.

$k = \left(\frac{K+Ba}{2}\right)Cl$ $k = \left(\frac{K+Ba}{2}\right)Br$ $k = \left(\frac{K+Ba}{2}\right)J$

Temp.	$m = \underline{\underline{Cd\,Cl}}$	$m = \underline{\underline{Cd\,Br}}$	$m = \underline{\underline{Cd\,J}}$
19°,5 C.	—0,177		+0,161
40	163		181
60	150		188
80	147		196
100	149		184

Die vorstehenden Zahlenwerthe sind in Fig. 4 Taf. VI graphisch dargestellt und zwar derart, dafs die Temperaturen durch Abscissen und die Gröfse der Modification durch Ordinaten ausgedrückt sind. Daselbst sind durch continuirliche Linien nur solche Werthe miteinander verbunden, bei deren Berechnung die Curven der Fig. 1 nur so weit benutzt wurden, als sie continuirlich erscheinen. Wo solcher Werthe nur zwei nebeneinander liegen, sind dieselben blofs durch eine gerade Linie miteinander verbunden, ohne dafs diese weiter über die Beobachtungspunkte hinaus verlängert ist; wo dagegen drei oder mehr solcher Werthe nebeneinander liegen, ist die sie verbindende Curve über die Beobachtungsgränze hinaus soweit verlängert, als überhaupt die betreffenden Curven der Fig. 1 sämmtlich continuirlich sind. Die übrigen Beobachtungspunkte, zwischen welchen die betreffenden Curven der Fig. 1 theilweise oder sämmtlich nicht continuirlich erscheinen, sind blofs durch punktirte Linien miteinander verbunden. Da der Zweck dieser punktirten Linien hauptsächlich nur der ist, die verschiedenen ein und derselben Modification zugehörigen Curven miteinander zu verbinden, so sind dieselben meist gegerade Linien und nur hin und wieder, wo sie entweder die Linie einer Beobachtungstemperatur schneiden oder wo sonst naheliegende Gründe dazu berechtigen, wurde hiervon eine Ausnahme gemacht.

Wie die Curven der Fig. 1 dadurch, dafs die Gränzen ein und derselben Krystallisationsweise für die verschiedenen Salzatome bei verschiedenen Temperaturen liegen, weniger die einfacheren Verhältnisse ein und desselben Curvensystems, als vielmehr die verwickelteren Erscheinungen des Ineinandergreifens nebeneinander liegender und scheinbar nur wenig modificirter Systeme darstellen, so auch die Curven der Fig. 4. Auch diese Figur ist der leichtern Uebersicht wegen zergliedert und zwar in den drei Figuren 5, 6 und 7. Die daselbst bei einzelnen Curven angegebenen Zahlen sind den Figuren 2 und 3 entnommen und bezeich-

nen also die Curvensysteme, welchen die bei Berechnung der Modification zu Grunde gelegten Curven angehören.

Wenn in den Figuren 5, 6 und 7 auch wieder die in ein und derselben horizontalen Columne befindlichen Gruppen miteinander verglichen werden, so sind auch hier wieder manche in den einzelnen Gruppen in kaum verschiedener Weise sich wiederholende Erscheinungen aufzufinden. Bald ist es der Verlauf einer einzelnen Curve, welcher in wenig veränderter Weise in einer oder beiden der nebenliegenden Gruppen wiedererscheint, wie etwa in Fig. 6 derjenige der Curve Cl oder der Curve J, oder wie in Fig. 5 derjenige der Curve Na, so wie noch verschiedener anderer; bald ist es das Verhalten zweier oder mehrerer Curven zu einander, welches in den nebenliegenden Gruppen sich wiederholt, wie z. B. der Kreuzungspunkt der Curven Na und Sr in Fig. 5 [1]), oder die Aufeinanderfolge und der so ähnliche Verlauf der Curven Na und K verbunden mit dem Kreuzungspunkte der Curven Li und K in Fig. 7 [2]).

Von den vier verschiedenen Punkten, welche die Curven der Modification zeigen können, sind aufser den bereits erwähnten gleicher Modification in Fig. 4 auch noch solche der gröfsten Modification (CdCl und CdJ) und solche des arithmetischen Mittels (CaBr und BaBr) vorhanden. Punkte der kleinsten Modification dagegen lassen sich einstweilen noch nicht mit Bestimmtheit auffinden. Welche Gröfse die einzelnen Modificationen bei diesen merkwürdigen Punkten erreichen, ist wohl überflüssig hier

1) Einen anderen ebenfalls bemerkenswerthen Fall bieten auch die Curven Cl und J der Fig. 6 Taf. VI, sofern nämlich der Kreuzungspunkt ClJ, welcher in der Columne Sr bei etwa 73° C. liegt, auch in der Columne Na auftreten kann und zwar unterhalb 0° C.

2) Auch die zweite horizontale Columne der Fig. 7 Taf. VI bietet einen ähnlichen Fall, sofern nämlich die Curven K und Ba unter 0° C. in derselben Weise sich schneiden können, wie die Curven Na und Sr bei etwa 32° C.

angeführt zu werden, da dieſs aus Fig. 4 hinreichend ersichtlich ist und gilt dasselbe auch von den Punkten gleichen Volums der Fig. 1.

Die zweite Gruppe von Salzatomen, welche demnächst behandelt wird, bilden die salpetersauren Salze. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salzatome sind nicht derart, daſs die folgende Untersuchung in demselben Umfange durchgeführt werden kann, wie die vorangehende.

Zunächst handelt es sich auch hier wieder um den Verlauf der Volumscurven bei constanter Temperatur und wachsendem Concentrationsgrade. Ob die Volumscurve LiO, NO_5, welche den obigen Erfahrungen zufolge ihren Inflexionspunkt bei dem relativ niedrigsten Concentrationsgrade haben würde, diesen Punkt bei einem der bisher beobachteten Concentrationsgrade hat, das läſst sich aus den bisherigen Beobachtungen mit Bestimmtheit noch nicht nachweisen. Aus den beiden früher (Bd. 114, S. 45) für die Concentrationsgrade von 38,6 und 80,1 Atomen LiO, NO_5 beobachteten Werthen des Volums berechnet sich, wenn die Curve eine gerade Linie wäre, für den zwischenliegenden Concentrationsgrad von 61,1 Atomen das Volum 118,51, welches also zwar um 0,01 kleiner ist als das beobachtete Volum 118,52, allein ein so unbedeutender Unterschied gewinnt erst dadurch einigen Werth, daſs er, wie weiter oben, im Zusammenhange mit andern entschiedener ausgesprochenen Thatsachen beobachtet wird. Wenn es demnach noch zweifelhaft bleibt, ob der Inflexionspunkt der Curve LiO, NO_5 innerhalb der Löslichkeitsgränzen liegt, so ist dieſs jedenfalls bei den Curven NaO, NO_5 und KO, NO_5 entschieden nicht der Fall. Ob dieser Punkt vielleicht bei einer andern als der bisherigen Versuchstemperatur von 19°,5 C. innerhalb der Löslichkeitsgränzen erscheint, darüber können die Zahlen der nächstfolgenden Tabelle einigen Aufschluſs ertheilen, einer Tabelle, welche hinsichtlich ihrer Einrichtung der frühern (S. 402) vollständig entspricht.

LiO, NO_5

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	542	36	578	24	602	10	612		
19,5	586	18	604	14	618	6	624	4	628
40	608	10	618	10	628	2	630	4	634
60	616	8	624	6	630	2	632	4	636
80	612	10	622	6	628	4	632	2	634
100	600	14	614	10	624	2	626	4	630

NaO, NO_5

Temp.	1		2		3		4		5
0° C.	552	86	638	50	688	18	706		
19,5	612	54	666	36	702	14	716	12	728
40	648	36	684	28	712	10	722		
60	668	24	692	26	718	6	724		
80	674	22	696	22	718	6	724		
100	672	22	694	22	716	2	718		

Den Zahlen der vorstehenden Tabelle zufolge kann der Inflexionspunkt der Curve NaO, NO_5 bei Temperaturen von etwa 100° C. schon innerhalb der Löslichkeitsgränzen liegen. Derselbe liegt also, mit dem der Curve NaJ verglichen, jedenfalls bei höhern Concentrationsgraden. Dasselbe Verhältnifs der Lage dieses Punktes wird auch beobachtet bei den Curven LiJ und LiO, NO_5, wie diefs die betreffenden Tabellen deutlich ausweisen. Auch der dritte in der Gruppe der Jodüre aufgefundene Inflexionspunkt, derjenige der Curve ZnJ nämlich, scheint bei der Curve ZnO, NO_5 ebenfalls wieder bei höhern Concentrationsgraden zu liegen, wenigstens sprechen dafür einzelne Beobachtungen, welche später im Zusammenhange mit andern veröffentlicht werden. Die Gruppe O, NO_5 verhält sich also, soweit dieselbe bisher beobachtet wurde, zur Gruppe J gerade so wie weiter oben die Gruppe Br sich zu dieser verhielt.

Wenn nun in der frühern Weise die Volumina der gesättigten Salzlösungen berechnet werden, so ergeben sich die in nächstfolgender Tabelle angeführten relativen Werthe.

Volum des lösenden Wassers = 100 bei jeder der nebenstehenden Temperaturen.

Temp.	LiO, NO_5	NaO, NO_5	KO, NO_5
0° C.	120,0	130,3	
19,5	133,7	135,9	112,9
40	178,7	142,3	127,6
60	187,9	150,0	141,1
80	195,6	158,5	162,9
100	204,4	171,1	207,8

Die vorstehenden Zahlen sind gleichfalls in Fig. 1 Taf. VI graphisch dargestellt und zwar der gröfseren Deutlichkeit wegen vermittelst durchbrochener Linien. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dafs zunächst die Curven LiO, NO_5 und NaO, NO_5 sich in derselben Weise schneiden wie die Curven LiJ und NaJ, dafs ferner die Curven NaO, NO_5 und KO, NO_5 sich auch wieder in derselben Weise schneiden, wie die Curven NaJ und KJ sich schneiden werden, wenn, den Curven NaBr und KBr oder den Curven NaCl und KCl analog, deren Kreuzungspunkt bei einer Temperatur von mehr als 100° C. wirklich zu Stande kommt und dafs endlich die beiden Kreuzungspunkte LiNa und NaK in den beiden Gruppen O, NO_5 und J auch wieder bei Temperaturen liegen, die in gleicher Weise aufeinander folgen, mögen nun die beiden Kreuzungspunkte ein und derselben Gruppe oder die entsprechenden Kreuzungspunkte beider Gruppen miteinander verglichen werden. Es ist daher auch erklärlich, dafs der dritte Kreuzungspunkt LiK in der Gruppe O, NO_5 bereits bei etwa 100° C. liegt, wogegen er in der Gruppe J erst bei einer höheren Temperatur erscheinen kann.

Die so ähnlichen Erscheinungen, welche die beiden Curvensysteme O, NO_5 und J darbieten, lassen vermuthen, dafs die entsprechenden Curven beider Systeme mitunter auch wohl ein und derselben Krystallisationsweise angehören. Die beiden Curven K und Na des Systems O, NO_5

entsprechen bekanntlich der Krystallisationsweise 0, deren untere Gränze in beiden Fällen unterhalb 0° C. liegt. Die Curve Li desselben Systems hat bei etwa 40° C. eine Gränze zweier Krystallisationsweisen und ist es nicht unwahrscheinlich, dafs diese die untere Gränze der Krystallisationsweise 0 ist (Pogg. Ann. Bd. 92, S. 520). Auch die Curve K des Systems J ist wieder diejenige der Krystallisationsweise 0, deren untere Gränze auch wieder unter 0° C. liegt, wohingegen die Curve Na dieselbe Gränze bei etwa 73° C. und die Curve Li bei einer noch höhern Temperatur, vielleicht bei 80° C. hat [1]). Wenn die beiden vorstehenden Annahmen sich als richtig erweisen und wenn ferner, wie in der Gruppe J, so auch in der Gruppe O, NO_5 die der Krystallisationsweise 0 unmittelbar folgende die Krystallisationsweise 4 ist[2]), so sind die in beiden Gruppen O, NO_5 und J in gleicher Weise aufeinander folgenden Kreuzungspunkte auch gleichnamig und zwar

$$LiNa = 40 \qquad NaK = 00 \qquad LiK = 00$$

und die drei Kreuzungspunkte LiLi, NaNa und KK sämmtlich $= 00$.

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle berechnet sich die Modification der mittlern Volumscurve wie folgt:

1) Dafs die Curve LiJ, wie aus den vorliegenden Zahlen ersichtlich ist, schon bei etwa 80° C. einen Gränzpunkt hat, welcher dem in der Curve NaJ bei etwa 73° C. liegenden zu entsprechen scheint, deutet auch wieder auf ein dem Atome LiJ eigenthümliches Beharrungsvermögen, welchem zufolge die Curve $LiJ + 0$ noch über den Punkt hinaus verfolgt werden kann, in welchem sie unter normalen Verhältnissen die nächstfolgende Curve $LiJ + 4$ schneiden würde. Um diesen Punkt zu finden, wird es also nöthig seyn, die Curve $LiJ + 4$ zu verfolgen und zwar von niedern zu höhern Temperaturen fortschreitend, bis sie die Curve $LiJ + 0$ schneidet. In dieser Weise wird der zwischen 60 und 80° C. so ganz abnorme Verlauf der Curve LiJ beseitigt.

2) Es mag dieſs, so lange überhaupt nichts davon bekannt ist, der Einfachheit wegen vorläufig angenommen werden, wenngleich auch der Umstand, dafs bei den alkalischen Erden die in beiden Gruppen auf einander folgenden Krystallisationsweisen verschiedene Zahlenreihen darstellen, nicht gerade dafür spricht.

II.

$k = \left(\frac{Li+K}{2}\right) O, NO_5$ und $m = \underline{Na}O, NO_5$

19°,5 C.	= − 0,102
40	+ 0,071
60	88
80	116
100	170

Die vorstehenden Zahlen sind, soweit sie wenigstens die Deutlichkeit der Fig. 4 Taf. VI nicht benachtheiligen, daselbst graphisch dargestellt und zwar durch eine der beiden durch stärkern Druck sich auszeichnenden Curven, deren Verlauf unstreitig dem der Curve NaCl ähnlich ist.

Die dritte Gruppe von Salzatomen, welche demnächst behandelt wird, bilden die schwefelsauren Salze. Die in nächstfolgender Tabelle zusammengestellten Differenzen sind den frühern entsprechend bezeichnet, so dafs also 0,5 einen Zuwachs von nur 10 Salzatomen bedeutet.

LiO, SO_3

Temp.	0,5		1		2
0° C.	72	38	110	162	272
19,5	90	28	118	162	280
40	94	26	120	158	278
60	90	26	116	156	272
80	82	28	110	148	258
100	70	30	100	142	242

NaO, SO_3

Temp.	0,5		1
19°,5 C.	100	34	134
40	114	28	142
60	116	28	144
80	114	28	142
100	106	30	136

KO, SO_3

Temp.	0,5		1
19°,5 C.	202	32	234
40	212	30	242
60	214	26	240
80	210	26	236
100	198	32	230

Die Volumina der gesättigten Salzlösungen berechnen sich nun weiter wie folgt:

Volum des lösenden Wassers = 100 bei jeder der nebenstehenden Temperaturen.

Temp.	LiO, SO_3	NaO, SO_3	KO, SO_3
0° C.	107,9		
19,5	108,1	103,0	102,8
40	107,7	110,2	104,0
60	107,2	109,7	104,9
80	106,5	109,1	105,8
100	105,8	108,2	106,5

Die vorstehenden Werthe sind gleichfalls in Fig. 1 mittelst durchbrochener Linien dargestellt. Hier findet sich zum ersten Male der Fall, dafs Volumscurven gesättigter Salzlösungen mit steigender Temperatur der Abscissenaxe zulaufen. Dafs übrigens auch in dieser Gruppe die beiden Curven Na und K in einem ganz ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen, wie in den beiden vorangehenden Gruppen, mufs sogleich auffallen, denn es ist auch hier wieder die Curve Na, welche in Folge der bei etwa 40° C. liegenden Gränze der Krystallisationsweisen 0 und 10 die Curve K in zwei Punkten schneidet, deren einer bei etwa 18° C. liegt und deren anderer bei einer Temperatur von wenig mehr als 100° C. liegen wird. Dafs weiter noch auch die Curven Li und Na nur die in den vorangehenden Gruppen beobachteten Verhältnisse reproduciren, kann auch nicht entgehen, denn der Kreuzungspunkt Li Na, welcher in der Gruppe O, SO_3 bei etwa 34° C. liegt, findet sich in der Gruppe J bei etwa 2° C. und die beiden sich schneidenden Curven Li und Na entsprechen in beiden Gruppen beide derjenigen Krystallisationsweise, welche der Krystallisationsweise 0 unmittelbar folgt. Das gegenseitige Verhältnifs der beiden Curven Li und K endlich ist hauptsächlich nur dadurch verschieden, dafs beide in der Gruppe J sich blofs bis zur Berührung einander nähern, während sie in der Gruppe O, SO_3 sich wirklich überlagern. Der we-

sentlichste Unterschied der beiden Curvensysteme J und O, SO_3 ist also auch hier wieder verursacht durch die vorherrschende Verschiebung, welche die Curve K in der Richtung der Ordinatenaxe erleidet, wenn das Atom J durch den Atomencomplex O, SO_3 ersetzt wird.

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle berechnet sich die Modification der mittleren Volumscurve, wie folgt:

II.

$h = \left(\frac{Li+K}{2}\right)$ O, SO_3 und $m = \underline{Na}$ O, SO_3.

19°,5 C.	= + 0,023
40	— 0,041
60	34
80	28
100	19

Die vorstehenden Zahlen sind auch wieder, soweit sie die Deutlichkeit der Fig. 4 nicht benachtheiligen, daselbst graphisch dargestellt und zwar durch die zweite der beiden durch stärkern Druck sich auszeichnenden Curven, eine Curve, deren Verlauf mit demjenigen der Curve $\underline{Na}$Br wohl einige Aehnlichkeit hat.

Es folgt nunmehr ein Versuch, in kurzen und möglichst allgemeinen Umrissen die vorliegenden Beobachtungen zusammenzufassen und darauf gestützt einzelne von den Erscheinungen, welche die Auflösung und Krystallisation der Salze begleiten, zu verfolgen.

Wenn ein Salz, mag es Krystallwasser enthalten oder nicht, in Wasser aufgelöst wird, so werden die lösenden Wasseratome durch das Dazwischentreten der Salzatome von einander entfernt, jedoch nur bis zu bestimmten Gränzen, welche je nach dem Salze und der Temperatur zwar sehr verschieden sind, deren inniger Zusammenhang indefs um so deutlicher hervortritt, je mehr das Beobachtungsintervall erweitert wird. Dafs die lösenden Wasseratome durch das Dazwischentreten der Salzatome auch einander genähert werden können, ist, wenn auch im Vorliegenden

noch nicht beobachtet, so doch wenigstens sehr wahrscheinlich. Durch ein unbegränztes Temperaturintervall hindurch vermag also ein Salz die gegenseitige Entfernung der auflösenden Wasseratome von einem Minimum bis zu einem Maximum zu ändern und nur die Gröfse und Lage dieser äufsersten Gränzen sind für jedes Salz verschieden. Wenn nun in Folge von Temperaturveränderungen ein Theil der aufgelösten Salzatome aus der Lösung heraustreten mufs, so wird es jedenfalls derjenige Theil seyn, welcher von den Wasseratomen am weitesten entfernt ist und also von ihnen am wenigsten zurückgehalten wird. Dieser Theil der aufgelösten Salzatome kann in der Nähe des Maximums von den lösenden Wasseratomen soweit entfernt seyn, dafs er auf letztere keine anziehende Wirkung mehr ausübt und sich also wasserfrei ausscheidet, während die auflösenden Wasseratome gleichzeitig sich nähern. Der regelmäfsige Verlauf dieses Prozesses wird indefs unterbrochen, sobald die lösenden Wasseratome sich soweit genähert haben, dafs einzelne derselben von den austretenden Salzatomen mit fortgerissen werden und die übrig bleibenden Wasseratome sich nicht blofs nähern, sondern zugleich auch neu gruppiren.

III. *Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen;* *von Dr. R. Theod. Simmler.*

(Schlufs von S. 266.)

7) Mangan.

Dafs das Mangan zu den Körpern gehöre, welche unter gewissen Bedingungen der Flamme eine grüne Färbung ertheilen, war mir, und wahrscheinlich auch andern Chemikern bisher unbekannt. Ich registrirte daher zunächst das

Factum, *dafs die Verbindungen des Mangans mit Chlor, sowie auch die mit Brom und Iod, diese aber im geringern Maafse, der Flamme eine grüne Färbung ertheilen von der Nüance der Barytflamme; man kann sie als fahlgrün oder apfelgrün bezeichnen.*

Bringt man einen Tropfen von Chlormanganlösung an den Flammenrand, so entsteht ein gelbrothes Funkensprühen; um die Probe herum bemerkt man einen blauen Meniscus, während zugleich die fahlgrüne Färbung sich ausbildet; im Momente, wo die letzte Spur Flüssigkeit verdampft, ist letztere am ausgesprochendsten und erlischt dann nach wenig Sekunden. Das Funkensprühen, welches übrigens allen Gliedern dieser Metallgruppe eigen ist, rührt natürlich von mechanisch fortgerissenen Theilen der eingetrockneten Verbindung, die sich beim Aufsteigen in der Flamme in Oxyd umwandeln.

Diese Eigenschaft des Mangans, die Flamme grün zu färben, beschränkt sich, für die gegebene Temperatur wenigstens, lediglich auf die Chlor-, Brom- und Iodverbindungen; alle andern Manganpräparate, die mir zu Gebote standen, z. B. die verschiedenen Oxyde, Manganvitriol, salpetersaures Manganoxydul, essigsaures Manganoxydul, Chameleonlösung etc. geben ein negatives Resultat. Aus diesem Grunde ist mir denn auch bei meiner ersten Prüfung der Metalle der Eisengruppe entgangen, dafs dem Mangan ein mit Linien durchsetztes Spectrum zukommt, weil ich damals gerade nur das schwefelsaure Salz zur Hand hatte. Die Flamme von Weingeist, in dem MnCl aufgelöst sich befindet, zeigt nur sehr schwach eine grüne Besäumung, dagegen ein fortwährendes Aufsprühen gelbrother Funken.

Zur Entdeckung des dem Manganchlorür eigenthümlichen Spectrums bin ich mehr durch einen Zufall gekommen. Als ich nämlich Psilomelan und Wad, Educte des Bündnerschiefers, untersuchte, beobachtete ich ebenfalls die grüne Färbung der Flamme, die ich einem Barytgehalt zuschrieb. Im Spectrum sah ich vier breite grüne Linien, welche ich *für diejenigen* der Borsäure ansah; allein die bekannten

chemischen Proben auf Baryt und Borsäure fielen total negativ aus und die Vergleichung der Spectren durch Superposition lehrte mich alsbald, dafs hier ein wesentlich neues Spectrum vorliege, vielleicht einem noch unbekannten Elemente zukommend. Um nicht zu voreilig in meinen Schlüssen zu seyn, untersuchte ich daher Manganerze von andern Fundstellen: Dichten Braunstein aus Nassau, Pyrolusit, Hausmannit, endlich meine reinsten Manganpräparate, immer unter Zusatz von Salzsäure. Da stets die apfelgrüne Flamme und ein und dasselbe Spectrum sich zeigte, so konnte dasselbe nicht wohl etwas anderem als dem Mangan angehörig seyn.

Um das Manganspectrum in seiner Reinheit zu studiren, schritt ich zunächst zur Darstellung eines möglichst reinen Manganchlorürs; dasselbe mufste namentlich frei seyn von Elementen, die rothe und grüne Spectrallinien erzeugen, also beispielsweise von Calcium, Baryum, Strontium, Kalium.

Essigsaures Manganoxydul, welches auf einem Platindraht geglüht, sodann mit Salzsäure befeuchtet wurde, zeigte nach dem Abblitzen des Manganspectrums noch andauernd ein schwaches aber reines Calciumspectrum. Im Moment, wo die letzte Spur Feuchtigkeit verdampfte, leuchtete auch das Orange von Calcium hell auf, um alsbald zu einem ganz matten Streifen abzuklingen; bei Caβ war eine ähnliche Wandlung wahrzunehmen, nur war sie theilweis maskirt durch die Anwesenheit einer grünen Manganlinie.

Durch die Auflösung des essigsauren Manganoxyduls wurde nunmehr ein Strom von HS einige Stunden lang hindurch geleitet; es schied sich eine Partie Schwefelmangan ab, die nur einen geringen Theil der ganzen Menge ausmachte. Nach dem Auswaschen durch Decantation wurde in HCl gelöst. Die Lösung färbte die Flamme apfelgrün, gab ein glänzendes Spectrum mit vier breiten grünen und einer violetten Linie; nach einiger Zeit war auch noch ein Schimmer eines Calciumspectrums wahrzunehmen.

Die Erscheinung des Manganspectrums, soweit mein Apparat sie zu beobachten gestattete, war nun folgende:

Anfangs helles Aufleuchten eines continuirlichen Spectrums in allen Farben, welches aber ein hinter ihm liegendes discontinuirliches zu verdecken schien. Dieses zeigte sich auch alsobald, indem man vier einander sehr nahe stehende grüne Linien erkannte und weit nach links, leicht zu übersehen, wenn das Auge nicht besonders darauf gerichtet ist, eine hell violette. Rechts von der Natriumlinie zeigte sich auch, plötzlich aufleuchtend, die orangenrothe Ca α; dafs mit ihr die grüne Ca β gleichzeitig anwesend war, machte sich durch eine eigenthümliche Beweglichkeit der ersten grünen Linie bemerklich; man glaubte sie in einem gewissen Momente doppelt zu sehen, was aber nur daher rührte, dafs die Calciumlinien einen Augenblick später aufblitzten als die Manganlinien und schliefslich nicht ganz verlöschten wie diese.

Ich bin eine Zeit lang zweifelhaft gewesen, ob ich die orangerothe Linie nicht auch dem Mangan zuschreiben sollte; allein das gleichzeitige Auftreten von Ca β und die totale Coïncidenz mit Ca α liefsen nichts anderes schliefsen, als dafs sie wirklich der Gegenwart einer Spur Chlorcalcium zu verdanken sey und jedesmal frisch aufblitze, wenn die Probe auf's Neue mit Salzsäure befeuchtet wird. Hierin wurde ich bestärkt durch die Anwesenheit der matten seitlichen Linie in Roth und einer blassen in Gelb zwischen Na α und Ca α, welche ebenfalls noch dem Calcium angehören.

Was nun die Stellung der Linien anbetrifft, so war es nicht ganz leicht hierüber ins Reine zu kommen. Die Erscheinung des Spectrums ist selbst nur so momentan, dafs es zahlloser Versuche bedürfte, um einzelne nahe Coïncidenzen zu constatiren. Der allgemeine Anblick ist charakteristisch und wohl unterschieden von früheren Spectren. Wir haben hier vier dicht zusammengedrängte verhältnifsmäfsig sehr breite grüne Linien und erst in einem weiten Abstande im äufsersten Violett noch eine isolirte schmälere aber hell leuchtende Linie.

Die Anwesenheit dieser violetten Linie kann hier spe-

culatives Interesse erwecken, insofern als das Manganoxydul den Glasflüssen bekanntlich ebenfalls eine violette Farbe ertheilt.

Ich habe mich lange bemüht eine etwas andauernde grüne Manganflamme zu erzeugen, indefs mit wenig Erfolg; endlich fand ich, dafs sie am dauerndsten noch erhalten wird, wenn man die Perle gleich unter die Spitze des blauen Kegels, also in die Reductionsflamme schiebt. Das Manganchlorür kann dann als solches verdampfen und wird verhindert sich so rasch in Oxyd umzuwandeln, das eben keine Färbung der Flamme und somit auch keine Spectralreaction veranlafst.

Die erste gelbgrüne Linie fiel mit No. 1 im Flammenkegelspectrum zusammen. Die zweite, gelbgrün, habe ich nicht ganz auf Baγ, etwa zwischen Cu_5 und Cu_6 gesehen. Mn_3, lichtgrün, lagerte sich zwischen Cu_8 und Cu_9; Mn_4 etwas aufserhalb von No. 2 des Flammenkegels nach Blau hin zwischen Cu_9 und Cu_{10}. Die schwarzen Zwischenräume waren sämmtlich schmäler als die hellen Linien, aber ziemlich unter sich gleich breit. Etwas breiter war die erste, wie denn auch die erste Linie mir etwas schmäler vorkam als die übrigen.

Die violette Linie Mn_5 ist mir immer mit der violetten Kaliumlinie coïncidirend erschienen; ich gestehe zwar, an dieser Gränze war mit meinem Apparate das genauere Fixiren unmöglich. Dafs übrigens diese Mn_5 nicht etwa Kaβ selbst gewesen sey, davon habe ich mich des Bestimmtesten überzeugt. Die violette Linie Mn_5 konnte im schönsten Glanze erscheinen, als ob eine Salpeterperle sich in der Flamme befunden hätte, aber nie sah ich eine gleichzeitige Rothe an der Stelle von Kaα.

Was die Dauer und den Glanz der Manganlinien betrifft, so wetteifern No. 1, 2 und 5 miteinander; viel schwächer und bald abklingend sind 3 und 4.

Um die Empfindlichkeit der spectralen Manganreaction zu prüfen, habe ich folgende Versuche angestellt:

Von reinem, bei 100° C getrocknetem Chlormangan,

$MnCl + HO$ wurden 562,3 Milligrm. abgewogen und diese in 10 Ccm. Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurde je ein Tropfen auf ein Platinöhr genommen (300 solcher Tropfen gingen auf 1 Ccm.) und im Spectralapparat untersucht. Die Flamme wurde noch merklich grün gefärbt und die Linien 1 und 2 erschienen sehr deutlich. Nun wurde successive verdünnt, schliefslich bis zu 20 Ccm. Bei dieser Verdünnung erschien auch noch eine grün besäumte Flamme und auf dem Drahte blieb noch ein kleiner Rest von Manganoxyd, der aber schon nach viermaligem Betupfen mit Salzsäure die Flamme nicht mehr zu färben vermochte und daher auch keine Spectralreaction mehr gab.

Da nun 562,3 Milligrm. $MnCl + HO$, 212 Milligrm. Mangan entsprechen, so ist die Empfindlichkeit der Spectralreaction auf Mangan ausgedrückt durch

$$\frac{212,3}{20 . 300 . 3} = 0,012 \text{ Mgrm.} = \frac{1}{83} \text{ Mgrm.}$$

Diese Empfindlichkeit steht weit unter derjenigen der bekannten Probe von Walter Crum und der Berzelius'schen Löthrohrreaction mit Soda. Nach Gibbs soll die Crum'sche $\frac{1}{100000}$ betragen, d. h. wenn ich diese Angabe recht verstehe, es soll noch eine röthliche Färbung eintreten in einer Lösung, die auf 100000 Gewichtstheile nur 1 Gewichtstheil enthält.

Um meinerseits auch eine annähernde Prüfung zu machen, habe ich 560 Mgrm. obigen Chlormangans in 1000 Ccm. Wasser gelöst. Von dieser Lösung 1 Ccm. abpipettirt und auf 100 Ccm. verdünnt. Von *dieser* Lösung gaben 10 Ccm. eben noch erkennbar die Crum'sche Reaction.

Hier waren also 0,212 Mgrm. in 100 Ccm. oder 100000 Mgrm. Wasser gelöst, die Verdünnung war somit nahezu eine 500000 fache. Die röthliche Färbung wäre offenbar noch bei Verwendung von 1 Ccm. und verticaler Betrachtung in einer sehr engen Röhre zu erkennen gewesen. Es ist somit diese Empfindlichkeit in der andern Ausdrucksweise $= 0,00212$ oder $= \frac{1}{500}$ Mgrm.

Als ich von der letzteren Lösung drei Tropfen sorg-

fältig in einem Platinöhr verdampfte und sodann eine kleine Sodaperle anschmolz, wurde diese noch erkennbar grünlich gefärbt; dieſs beweist eine Empfindlichkeit der Berzelius-schen Probe von

$$\frac{0{,}212}{10000} = \frac{1}{5000} \text{ Mgrm.}$$

Die Löthrohrprobe mit Phosphorsalz übersteigt die Empfindlichkeit von $\frac{1}{100}$ Mgrm. nicht.

Schon im Jahre 1852 hat Stokes die Mittheilung gemacht, daſs die dunkeln Streifen, welche im Sonnenspectrum auftreten, wenn man das Licht erst durch Lösungen von Mangansäure oder Uran gehen läſst, einen sicheren Schluſs auf die Gegenwart dieser Körper erlauben und zugleich das empfindlichste Erkennungsmittel für dieselben darbieten.

Um diese Angabe zu prüfen, betrachtete ich eine Uebermangansäurelösung von 0,071 Mgrm. Mangangehalt mit dem von Wild verbesserten Mousson'schen *Spectroskop*, in welchem behufs vermehrter Farbenzerstreuung ein zweites Flintprisma angebracht ist, und in der That gewahrte ich in der grünen Spectrumpartie 4 bis 5 ziemlich breite schwarze Streifen (eigentlich eine Zusammensetzung mehrerer feiner Linien) und eine Verkürzung des violetten Theils. Wie ich mit Ueberraschung wahrnahm, hatte ich nichts anderes vor mir als die vollständige *Inversion* des von mir abgebildeten und beschriebenen Manganspectrums. Der fünfte dunkle Streifen, bereits im Blaugrün, war schmäler und weniger scharf als diese übrigen; ich habe ihn im Spectrum der Manganchlorürflamme übersehen, weil es unendlich schwierig war, die so sehr vergängliche Erscheinung in allen ihren Theilen zu fixiren. Wenn man die Uebermangansäurelösung sehr concentrirt nimmt, so erscheint im Sonnenspectrum alles Grüne und Gelbe total ausgelöscht. Ganz dasselbe Absorptionsspectrum habe ich gesehen bei Vorsetzung dunkel gefärbter violetter Mangangläser.

Endlich ist, als einer Sache von ganz besonderem Interesse, darauf hinzuweisen, daſs das Spectrum der grünen

Manganflamme vollkommen identisch ist mit dem ebenfalls von Stokes untersuchten Spectrum des gelbgrünen Lichtes, das von den Flächen eines Krystalles von übermangansaurem Kali reflectirt wird [1]).

Was ich nun früher von der Gruppe der Eisenmetalle aus gesagt habe, das mufs ich für das *Mangan* soweit zurücknehmen. Von den übrigen Metallen hatte ich schon damals Chlorete, Nitrate usw. geprüft; aber ohne etwas Bemerkenswerthes gesehen zu haben. Dessenungeachtet habe ich es mit meinem chemischen Gewissen unvereinbar gefunden, die *Chlorete* der Metalle: *Magnesium, Aluminium, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kadmium,* nicht noch einer neuen sorgfältigen Controle zu unterwerfen. Es wäre zu weitläufig diefsmal jeden einzelnen Versuch genauer zu beschreiben. Im Allgemeinen ertheilte keine der Verbindungen der Flamme eine ausgesprochene anhaltende Färbung, als diejenige von anhängendem Chlornatrium. Gewöhnlich zeigte sich bei allen ein gelbrothes Funkensprühen von weggerissenen Theilen der hinterlassenen Oxyde. Bei den meisten verdampfte die Salzsäure mit einem blauen Schein um die Probe herum, der bisweilen zu einem fahlgrünen Saum sich emporhob. Während des Verdampfens leuchtete das continuirliche Spectrum hell auf, namentlich im Grünen, so bei *Nickel, Kobalt* und *Kadmium;* dieses Grün, das sich meistens etwas von der gelben Natriumlinie abhob, zeigte sich dann gleichfalls braunbesäumt.

Ich habe den diagnostischen Werth dieses braunen Saumes beim Kupfer etwas zu hoch angeschlagen, er scheint vielmehr rein optischer Natur zu seyn. Wenn eine der obigen Verbindungen ein mit Linien durchsetztes Spectrum sehen läfst, so möchte es das *Chlorkobalt* seyn. Hier kam es mir vor, als hinge ein farbiger Schleier vor einem mit breiten Striemen in Grün und Blau versehenen Spectrum.

Zum Schlusse sey noch bemerkt, dafs ich Verbindungen fast aller übrigen Metalle cursorisch geprüft habe, auch die-

1) Stokes: Ueber metallische Reflexion an nicht metallischen Körpern. Diese Ann. Bd. 91 S. 300.

jenigen des Ammoniums ohne wesentliche Entdeckungen zu machen. Wie immer hält man sich zunächst an Dasjenige, was auf den ersten Blick Etwas zu werden verspricht.

Fassen wir nun dasjenige zusammen, was man bis jetzt über die Spectren gefärbter Flammen weifs, so ergiebt sich *hinsichtlich der praktischen Verwendung* Folgendes:

1) Soll ein Element oder dessen Verbindung eine Färbung der Flamme und somit ein Spectrum erzeugen, so müssen sie bei der gegebenen Temperatur flüchtig seyn. Bei der praktischen Verwendung sind daher namentlich die schweren Metalle in die relativ leichtflüchtigen Verbindungen überzuführen.

2) Die discontinuirlichen Spectren gefärbter Flammen kommen auch einigen nicht metallischen Elementen und ihren Verbindungen zu. (Kohlenwasserstoff, Borsäure.)

3) Manche Metalloïde, die man in physikalischer Hinsicht entschieden zu den Metallen zählen könnte (Arsen [1]), Antimon [1]), Tellur) veranlassen keine ausgeprägten hellen Linien im Flammenspectrum.

4) Nur die Metalle, welche in der elektro-chemischen Spannungsreihe am positiven Ende stehen, also die Potassoïde, scheinen die einfachsten, blofs aus einer bis zwei hellen Linien bestehenden Spectren zu erzeugen, und je mehr man sich der Mitte nähert, um so mehr scheint die Zahl der hellen Linien sich zu häufen. Die Metalle nach dem negativen Ende der Reihe hin geben dagegen in ihrer Mehrheit nur continuirliche Spectren, wenn sie überhaupt eine Farbenveränderung der Flamme hervorrufen.

5) Nicht jede gefärbte Flamme bedingt ein interruptes Spectrum. (Phosphorsäure, tellurige Säure, Molybdänsäure.)

1) In dem Spectrum der fahlen Flammen von Arsen- und Antimonwasserstoff konnte ich keine eigenthümlichen Linien entdecken. Interessant wäre es auch die grünliche Flamme von Siliciumwasserstoff in dieser Hinsicht zu untersuchen.

6) Es beschränkt sich somit die praktische Anwendbarkeit der Spectralbeobachtungen für die qualitativ-chemische Analyse auf eine gewisse und zwar die kleinere Zahl der Elemente und ihrer Verbindungen [1]).

III. Spectralreactionen einiger bündnerischen Naturprodukte.

Bunsen hat mit Recht auf den aufserordentlichen Vorzug der spectralanalytischen Methoden vor den bisher üblichen hingewiesen, wenn es sich darum handelt, die allgemeine Verbreitung eines Metalls der Potassoïd- oder Calcoïdgruppe in irgend einer Familie von Naturprodukten nachzuweisen. Für den Geologen sowohl wie für den Mineralogen hat diese Untersuchungsweise einen unschätzbaren Werth; das Zusammenschaaren einzelner Mineralien in Schnüren, Gängen, Nestern wird ihm leicht erklärlich, wenn er findet, dafs die Gebirgsmasse selber die Keime jener Mineralbildungen an jedem ihrer Punkte in sich trägt. Dem Chemiker jeder Richtung müssen diese Methoden als ein willkommener Fortschritt erscheinen, wenn er des unverhältnifsmäfsigen Aufwandes an Zeit gedenkt, den ihm die Nachforschungen nach Spuren einzelner Elemente in Mi-

1) Diese Folgerungen gelten alle nur für die gewöhnliche ursprüngliche Praxis der Spectralanalyse, d h. bei blofser Anwendung einer Bunsen'schen Gasflamme und eines einzigen Schwefelkohlenstoffprismas. Es ist mir seither bekannt geworden und ich habe mich zum Theil selbst an den Geifsler'schen Röhren davon überzeugen können, dafs allen Elementen, ohne Ausnahme, mit Linien durchsetzte Spectren von differentem Aspect zukommen, die wahrgenommen werden bei Benutzung sehr kräftiger Ruhmkorff'scher Inductionsapparate und drei bis vier Flintglasprismen. Plücker hat bekanntlich plausibel zu machen gesucht, dafs das elektrische Licht in nichts anderem als einem Erglühen materieller Theilchen resp. verdünnter Gase besteht und dafs in einem vollkommen luftleeren Raum (also ohne Substrat) elektrisches Licht auch bei Anwendung der stärksten Apparate gar nicht auftreten würde. In der That sah ich in Gesellschaft mit Prof. Wild eine Geifsler'sche Bromröhre schon nach wenig Minuten unbrauchbar werden. Indem das Brom sich mit den Elektroden verband, entstand ein fast absolut leerer Raum und von einem Spectrum war nun fast nichts mehr wahrzunehmen.

neralwässern, Pflanzen- und Thieraschen verursachen. Er wird durch dieselben oft wochenlanger Arbeit und mancherlei Vorbereitungen zur qualitativen Analyse gänzlich überhoben. Endlich ist kein Mittel so geeignet, sich von der chemischen Reinheit mancher Präparate zu überzeugen, wie gerade die Spectralbeobachtung. Ein sehr geübter Beobachter kann es sogar dahin bringen von der Gröfse der spurweisen Verunreinigung, je nach dem Glanz und der Dauer der hellen Linien, eine annähernde Vorstellung zu bekommen.

Ich habe nun meinerseits mir die Aufgabe gestellt, die Bündnergesteine sowie die bündnerischen Mineralwässer systematisch zu durchsuchen. Eine solche Arbeit konnte mancherlei Resultate zu Tage fördern, z. B. neue Belege für die Behauptung, dafs Lithium, Strontium, Baryum weniger lokalisirt seyen als man sonst zu glauben geneigt war. Ein auffallendes Verbreitetseyn eines oder mehrerer dieser Elemente konnte hoffen lassen, dafs man in dem Gebirgssysteme auch gröfsere Ausscheidungen in Form entsprechender bisher daselbst noch unbekannter Mineralien auffinden werde. Es konnten, je nach Umständen, die Resultate zur Basis interessanter, geologisch-genetischer Combinationen werden. Endlich hätte ein glücklicher Zufall uns selbst zur Erkenntnifs ganz neuer Elemente führen können, wie Bunsen bereits durch die wirkliche Entdeckung eines neuen Alkalimetalls, von ihm »Caesium« genannt [1]), dargethan hat.

Ich habe nun den Anfang gemacht mit einem ziemlich isolirten und nahe gelegenen Gebirgssysteme, welches um so mehr geeignet war, als in demselben alle Hauptformationen von der Trias an bis zur Gegenwart vertreten sind.

1. System Calanda.

Hier ist natürlich nicht der Ort auf die Geologie dieses interessanten Berges einzutreten

Herr College Theobald, dessen Freundschaft ich zugleich die Mehrzahl der hier untersuchten Gesteinsproben

1) Seither noch eines zweiten, des Rubidiums.

verdanke, hat in den Jahresberichten der naturforschenden Gesellschaft Graubündens [1]) ausführliche Mittheilungen über dieselben gemacht. Soviel kann bemerkt werden, dafs der Berg gröfsentheils aus den verschiedenen Kalksteinen, Dolomiten und Mergelschiefern der Jura- und Kreideformationen zusammengesetzt ist; nur sein südöstlicher Fufs wird von einem Keil sogenannter *Verrucane*, d. h. halb krystallinischer, hier vorwaltend grüner, Massengesteine und Schiefer getragen, die, wenn nicht alle stratigraphischen Analogien trügen, sammt einigen darüber liegenden Kalkstraten, der Trias beigezählt werden müssen.

Das vorbereitende Verfahren der Untersuchung war nun so, dafs man die carbonatischen Proben in einzelnen etiquettirten Gläschen in chemisch reiner (spectralanalytisch geprüfter) Salzsäure auflöste, das Ungelöste vom Gelösten durch Filtration trennte, um beide Theile gesondert zu prüfen. Die Löslichkeit der funfzehn untersuchten Proben war aufserordentlich verschieden. Mit Ausnahme des sogenannten Marmors von Untervatz löste sich keine ohne Rückstand, selbst dieser hinterliefs eine dunkelgraue organisch gefärbte Kieselerde. Andere gaben mehr oder weniger gelb gefärbte Lösungen usw.

Was die silicatischen Proben (Verrucane) anbetrifft, so wurden sie zum feinsten Pulver zerrieben und theils mit kohlensaurem Natron, nach Bunsens ingenieuser Vorschrift, in einer konischen Platinspirale in freier Flamme aufgeschlossen, oder auf dem Platinöhr mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt.

Bei den Kalksteinen convenirte die Cartmell'sche Prüfung auf Kali entschieden besser, wie sie denn auch unstreitig empfindlicher ist als das Kalispectrum: ebenso griff ich, wegen der zu grofsen Empfindlichkeit der spectralen Natriumlinie, zu der Prüfung mit Iodquecksilberpapier. Die gewöhnliche Flamme nämlich, welche im Spec-

1) 1856 und 1857. Im letzteren auch ein geognostisches Profil des Calanda, das ich in Bezug auf diese Untersuchung zu berücksichtigen bitte.

entschieden Naα zeigte, war noch nicht im Stande den
en Fleck auszubleichen.

Es gewährte mitunter einen Vortheil, die Spectren durch
e oder rothe Gläser zu betrachten.

Ein blaues Glas[1]) blendet z. B. die gelbe Natriumlinie,
durch ihren Glanz oft sehr störend wirkt, ganz ab,
so auch die rothe des Lithium; es läfst nur Roth von der
hbarkeit Kaα, die Linie Baγ, sowie die blauen und
tten Töne durch. Verdoppelt man das Glas, so wird
die grüne Linie eliminirt.

Ein rothes Glas liefs von der Natriumlinie an alle ro-
Töne durch: wurde es verdoppelt, so war damit das
ebenfalls abgeblendet und man konnte jetzt sein Au-
nerk bequem auf die rothen und orangen Linien richten.

Folgendes sind die Resultate der spectralanalytischen
fung der Calandagesteine, wobei ich nicht verkenne,
dieselbe noch viel eingehender und ausgebreiteter hätte
genommen werden können; allein die mir sparsam zuge-
sene freie Zeit nöthigte mich dieser Arbeit vorläufig ge-
e Gränzen zu setzen. Es schliefst sich dieselbe an die
lienstvolle geognostische Untersuchung meines verehrten
legen Theobald an und ich bin daher so frei dieselbe
nerotirung zu wählen, die sich für die einzelnen Calan-
raten in dem schon citirten Profile findet.

I. Gesteine der Triasformation.

Verrucane des Etage No. 1 zwischen Felsberg und Tamins.

*a) Massiger grüner Verrucano mit ausgeschiedenem
prit, von Felsberg.*

[1]) Diese Kobaltgläser verhalten sich zwar in ihrer Absorptionsfähigkeit sehr erschieden. Manche heller gefärbte lassen Licht von allen Farbentönen urch, andere sind nur durchgängig für Roth, Grün und Blau. Ich bin m Besitze eines Glases, welches, verdoppelt, entschieden nur das Roth on Kaα nebst den blauen Nüancen durchläfst. Dasselbe, in eine Pappöhre gefafst, bietet ein ebenso bequemes Mittel, wenig Kali unter viel ithium aufzufinden, wie Bunsen's Keilglas mit Indigolösung.

Ka, Na α, Li α (kleinste Spur), Ca α, β. Braungesäumtes Grün [1]).

b) Grüner Verrucanoschiefer zwischen Felsberg und Tamins.

Ka α, Na α, Li α (Spur), Ca α, β. Braungesäumtes Grün.

c) Grüner Verrucano von den »Platten« bei Tamins führt hie und da Kupfererze.

Ka α, Na α, Li α (rasch aufblitzend), Ca α, β, Sr α, β (Spur), deutliches Kupferspectrum.

Verrucano, Schiefer und Kalksteine des Etage No. 2.

a) Unterster Kalkstein. Felsberg.

Giebt eine gelbe salzsaure Lösung und hinterläfst weifse sandige Kieselerde. Ka α, Na α, Ca α, β, Sr α, β.

b) Fleischrother Kalkstein von den Platten bei Felsberg.

Gelbe Lösung, röthlich gefärbte Kieselerde. Ka, Na, Ca α, β, Sr α, β.

c) Hellgrauer Kalkstein. Felsberg-Tamins.

Gelbe Lösung, grauer Rückstand. Ka α, Na, Ca α, β, Sr α, β, γ, δ, (sehr intensiv).

d) Gelblicher dünnschiefriger Verrucano, oberste Schicht; unter der goldenen Sonne.

Ka, Na α, Ca α, β. Braunbesäumtes Grün.

Etage No. 3. Kalksteine und Dolomite.

a) Gelblichweifser Kalkstein unter der goldenen Sonne.

Gelbliche Lösung, rein weifser unbedeutender Rückstand. Ka (Spur), Na (Spur), Ca α, β, Sr α, β.

II. Gesteine der Juraformation.

Verrucano und Schiefer des Etage No. 4 Schwarzes Glas und Lias.

a) Weifser, körniger Verrucano der goldenen Sonne.

Ka, Na α, Ca α, β. Zweifelhafte Andeutung der grünen Baryumlinien.

1) Wenn Ka ohne Indexbuchstabe steht, so ist seine Anwesenheit nach *Cartmell* mit einem Kobaltglas bestätigt worden.

b) Dunkelgrüne Schiefer mit Belemnites hastatus. Goldene Sonne.

Braungelbe Lösung, zurück bleibt ein sandiges Skelett. Ka (Spur), Ca α, β, Sr α, β. Verschwommenes Kupferspectrum.

c) Graue glimmerige belemnitenführende Schiefer. Goldene Sonne.

Schwachgelbliche Lösung. Grauer körniger Rückstand. Ka (Spur), Na α, Li α (sehr gering), Ca β, Sr α, β.

Etage No. 5.

a) Schwarzer thoniger Kalkstein mit Eisenkies. Ueber der goldenen Sonne.

Gelbliche Lösung. Schwarzer schlammiger Rückstand. Ka, Na, Ca α, β, Sr α, β.

Etage No. 6, 7, 8. Dolomit und Kalk des obern Jura.

a) Schwarzer Dolomit mit Nestern schwarzen Bitterspath. Ob Felsberg.

Gelbliche Lösung, schwarzer kohliger Schlamm.

Ka, Ca α, β, Sr α, β, γ, δ.

b) Feinkörniger grauer Dolomit gegenüber der Plessurmündung.

Gelbliche Lösung, unbedeutender kieseliger Rückstand.

Ka (Spur), Ca α, β, Sr α, β, δ.

c) Hellgrauer Dolomit vom Felsberger Sturz.

Farblose Lösung. Grauer sandiger Rückstand.

Ka (sehr gering), Ca α, β, Sr α, β, γ, δ.

d) Hellgrauer Kalk von der höchsten Spitze des Calanda. (Weibersattel.)

Gelbliche Lösung. Flockig kieseliger Rückstand.

Ca, α, β, Sr α, β, γ, δ. Die blaue Strontiumlinie ausgezeichnet.

e) Grauer Marmor von Untervatz.

Kaum gefärbte Lösung mit unerheblichem Rückstand.

Ca α, β, Sr α, β, γ, δ.

III. Gesteine der Kreideformation.

Etage No. 9, 10, 11. Sandige Kalkschiefer.

a) *Lichtensteiner Kalk, Braun, vom Felsberger Horn* (Männersattel).

Gelbe Lösung, brauner Schlamm.

Ka (Spur), Na α, Ca α, β, Sr α, β, γ, δ.

b) *Brauner kalkiger Sandstein von Pramanengel.*

Tiefgelbe Lösung, grüner sandiger Rückstand in Stücken.

Na α, Ca α, β, Sr α, β, γ, δ. Im Rückstand aufserdem noch Ka, viel Na und Ca.

Etage No. 12. Seewerkalk.

a) *Grauer Kalkstein vom Mastrilser Berg.*

Gelbliche Lösung, unerheblicher Rückstand.

Ka α, Na α, Ca β, Sr α, β, γ, δ.

Den nordwestlichen Schlufs des Calandagebirges macht der Piz a Lun, welcher sich nach der Schlucht von Pfäffers absenkt. Seine Schichten gehören ins Eocene, denn sie führen Nummuliten.

IV. Gesteine der Tertiärformation.

Etage No. 13. Eocene Kalke und Schiefer.

a) *Grauer Nummulitenkalk von Mastrils.*

Gelbe Lösung, grauer kieseliger Rückstand.

Ka α, Na α, Ca α, β, γ, δ.

b) *Brauner Sandstein, voller Nummuliten, von Mastrils.*

Stark gelber Auszug, porös sandiger Rückstand, leicht zerdrückbar zu Sand.

Ka (Spur), Na α, Ca α, β, Li α.

c) *Schwarze Flyschschiefer von Mastrils.*

Ka α, Na α, Li α (sehr deutlich), Ca α, β.

d) *Quellsinter der Pfäfferser Therme.*

In HCl gelöst. Viel unlösliche Kieselerde. Ka (Spur), Na (Spur), Ca α, β, Sr δ ausgezeichnet.

Ueberblicken wir diese nackte Darstellung der Beobachtungsresultate, so sind es drei wesentliche chemische Thatsachen, die sich aus dem Allgemeinen hervorheben:

1) *Die Kalksteine der Calandaformationen, mit Ausnahme der Nummuliten führenden, sind sämmtlich strontianhaltig, mitunter so bedeutend, dafs die blaue Linie sehr glänzend auftritt.*

2) *Barytverbindungen fehlen allen untersuchten Gesteinen.*

3) *Die Pfäfferser Therme mufs somit, da sie Strontian zu Tage bringt, zum Mindesten die Kreideschichten durchfliefsen. Da sie aber aus steil SO-fallenden Flyschschiefern aufsteigt und diese eine enorme Mächtigkeit besitzen, so mufs auf eine beträchtliche Tiefe des Herdes geschlossen werden.*

4) *In den triasischen und subtriasischen*[1]) *Verrucanen findet eine allgemeine Diffusion des Kupfers statt.*

Diesen vier Thatsachen ist als fünfte noch beizufügen:

Das allgemeine Vorkommen der Alkalien, namentlich des Natrons. (Lithion habe ich selten mit Sicherheit sehen können.) Ohne diesen Umstand wäre eine Vegetation am Calanda undenkbar. Der reine Kalk und Dolomit können keine Pflanzen ernähren. So machen wir denn in Uebereinstimmung hiermit die wirkliche Beobachtung, dafs die Ueppigkeit der Vegetation am Calanda mit dem Alkaligehalt der Schichten gleichen Schritt hält. Während das ausgewaschene Dolomitgebiet über Felsberg uns den traurigen Anblick öder Gehänge darbietet, begrüfsen uns auf den alkalireichen Neocomschichten von Pramanengel der Flora liebliche Kinder. Stattliche Laubhölzer erquicken das Auge und verleihen im Frühjahr wie im Herbste landschaftliche Frische den Halden zwischen Lichtenstein und Mastrils.

Das ist der Boden, der solches bewirkt, vereint mit den Quellwassern, die ihn hier durchdringen und die es verhin-

1) Ich lasse nämlich dahingestellt, ob die Verrucane des Etage I nicht unter die Trias gehören. In den rothen Glarner Verrucanen findet sich das Kupfer, wie ich schon früher bewiesen, überall.

dern, dafs die Pflanzen nicht mitten im Nahrungsreichthum verhungern.

2. Bündnerschiefer und einige seiner Educte.

Der Bündnerschiefer kommt mir vor wie die ägyptische Sphinx. Er stellt den Geologen Räthsel, wartet aber fortwährend auf seinen Oedipus. Mag dieser früher oder später erscheinen: sein Schicksal ist ein düstres. Schon gähnt die unausgefüllte Kluft unserer Systeme und gewärtigt jeden Augenblick, dafs er sich hineinstürze und unterwerfe; anderseits reifst der nagende Zahn der Zeit ihm klaffende Wunden und arbeitet an seiner Skelettirung und seinem Verfall. So ist denn der Bündnerschiefer nicht mit Unrecht ein Gegenstand von besonderem Interesse.

Doch wozu diese Sentenzen? Fragen wir ganz nüchtern: Welches sind seine spectralanalytischen Reactionen und welche Folgerungen lassen sich daran knüpfen?

Der Bündnerschiefer, der seiner Hauptmasse nach oberflächlich betrachtet einem dünnflasrigen Gneifse nicht unähnlich sieht, ist von Schwefelkiesen, von feinster bis zu gröbster Ausscheidung, durchdrungen, und diese sind der Keim seines raschen Zerfalles. In Folge dieser Auflösung sehen wir ganze Wände überzogen mit Efflorescenzen von *Bittersalz, Gyps, Eisenvitriol;* auf Klüften treffen wir *Eisenocker, Kalipsilomelan, Kalkspath, Faserkalk* oft schneeweifs in ausgezeichnet stalactitischen, papillosen und nierenartigen Formen. Kohlenstoff in Form von Anthracit und Graphitblättchen ist oft so reichlich ausgeschieden und zusammengeschaart, dafs es Stücke giebt, mit denen man wie mit Bleistiften auf Papier schreiben kann. Auch dieser Kohlenstoffgehalt trägt nicht wenig zur Lockerung des Gefüges bei. Der Schiefer bleicht aus an der Luft, der sehr fein zertheilte Kohlenstoff geht als Kohlensäure fort und die Felsen werden bröcklig.

Von diesen Vorbemerkungen wollen wir zu den Spectralreationen übergehen.

1) Ein Splitter Bündnerschiefer in der Flamme geglüht

färbt dieselbe blafsgelb, Iodquecksilberpapier erscheint in dieser Beleuchtung ausgebleicht. Betrachtet man die Flamme durch ein Kobaltglas, so erscheint sie mit purpurnem Saum. Das Spectrum zeigt nur Na α und ganz matt Ka α und Ca α.

2) Taucht man den geglühten Splitter in concentrirte Schwefelsäure und bringt ihn von neuem in die Flamme, so sieht man im Spectrum neben Na α, Ca α und β (diese sehr zurücktretend), Li α und Ka β. Die Lithium-Linie bildet sich immer mehr aus, während Ka α verlöscht und das Kalium nur noch durch Beobachtung der Flamme mit dem Kobaltglas zu erkennen ist.

3) Der geglühte Splitter wurde einige Zeit in der Reductionsflamme behandelt, dann mit Salzsäure befeuchtet: Na α und ein glänzendes Calciumspectrum, das aber nach wenig Sekunden seinen Glanz verliert, während Li α hellleuchtend hervortritt und auch Ka α seitwärts, doch nur matt, sich bemerklich macht.

4) Etwas gepulverter Schiefer mit Wasser befeuchtet zeigt die Reactionen sub 1) etwas verstärkt. Mit HCl befeuchtet: Calciumspetrum glänzend, später Li α und nach Cartmell Ka.

5) Fein gepulverter Schiefer mit Salzsäure ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat zeigte: Na α, Ka, Ca α, Ca β, Sr α, β, γ, δ (rasch aufblitzend), Li α.

Das Strontiumspectrum erscheint schon während des Verdampfens der Flüssigkeit, verschwindet schnell um einem glänzenden Calciumspectrum Platz zu machen; ist alles verdampft, so tritt einen Moment fast gänzliche Dunkelheit ein, bis das Spectrum von Calcium von neuem aufleuchtet und nun auch Li α neben Ca α sich präsentirt. In kurzer Zeit hat man nur noch ein mattes continuirliches Spectrum. Der rasche Wechsel der Erscheinungen erinnert sehr an die plötzlichen Sceneriewechslungen auf einem Metamorphosentheater.

6) Das Ungelöste von 5) ausgewaschen und darüber concentrirte Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Rückstand mit heifsem Wasser extrahirt. Lösung zeigte: Na α, Ka α, β, Li α *sehr* zurücktretend.

7) Das Ungelöste von 6) zum Theil mit Soda, zum Theil mit Flufssäure aufgeschlossen. Der erste Theil zeigte nur ein schwaches Calciumspectrum, der zweite Na α und Ka. Ca α, β, sehr schwach. Weiter nichts. Der Rückstand von 6) war in der That fast nur Kieselerde.

Aus diesen Versuchen läfst sich schliefsen, dafs der Bündnerschiefer wesentlich Quarz (Kieselsäure) und kohlensauren Kalk zu Bestandtheilen habe, und in dieser Masse sich eingebettet finden: Graphit, Schwefelkies, Strontiancarbonat, leicht zersetzbare Silicate von Kali, Natron, Lithium, nebst Thonerde. Bemerkenswerth ist der bei der spectralen Prüfungsmethode sehr hervortretende Lithiongehalt.

Efflorescenzen von Bittersalz, haarförmig. An der Plessur beim Steinbruch hinter den Bädern. Na α, Ka α, β, Sr α, β, γ, Li α.

Blumenkohlartige Efflorescenzen von Bittersalz von einer andern Stelle an der Plessur; Ka, Na α, Ca α, β.

Eisenvitriol vom Sand, braungelb oder grün. Ka, Na α, Ca α, β.

Faserkalk. Schneeweifs, nierförmige und ästige Kluftbekleidungen am Sand.

Nr α, Ka α, β, Sr α, β, γ, δ, Li α.

Brunnenwasser von Chur. Eindampfrückstand von etwa 50 Maafs aus dem Dampfkessel des Laboratoriums. Ka, Na α, Li α.

Um mich von der Realität des Lithionvorkommens zu überzeugen, habe ich etwa zwei Maafs des Kesselrückstandes eingedampft und nach bekannten Methoden das Lithion als Chlorlithium abzuscheiden versucht. Ich erhielt in der That ein Endprodukt, das an der Luft schnell feucht wurde und die Lithiumlinie breit und in prächtigem Glanze neben Na α, zeigte.

Kesselstein von Churer Brunnwasser.

Ka, Na α, Ca α, β, Sr α, β, γ, δ.

Churer Rothwein aus dem Keller des Hrn. Caviezel

$\frac{1}{7}$ Liter zur Trockne verdampft, Rückstand verkohlt. Traubenhalsig angelaufene Kohle mit Wasser ausgekocht.

Der Auszug zeigte nur Ka α und β sehr schön neben der strahlenden Na α. Ausgelaugte Kohle mit Salpetersäure befeuchtet und in einer Platinschale weifs gebrannt. Mit Wasser ausgezogen Auszug zeigt Ka α, β, Na α. Mit Salpetersäure ausgezogen: Ka α, β, Na α, schwaches Calciumspectrum. Durchaus keine Andeutung der Lithiumlinie.

Rothe Weinsteinkruste aus einem Churer Weinfafs.

Wurde auf einem Platindeckel weifsgebrannt und etwas von der Asche mit Salzsäure befeuchtet geprüft. Ka α, β, Na α, Ca α. Nicht die Spur von Li α.

Gelblich weifses talkig anzufühlendes krystallinisches Pulver. Ueberzug auf Bergkrystalldrusen in Gängen des Bündnerschiefers bei Seewis am Fufs des Piz Signina.

Unter der Lupe erschien dieses Pulver als ein Aggregat feiner Nädelchen. Unter dem Mikroskop bei 100facher Vergröfserung erblickte man einzelne zerbrochene Lamellen ohne erkennbare Endflächen, meistens aber fächerförmig verwachsene Nadelaggregate. Von concentrirter Salzsäure wurden diese Krystalle nicht angegriffen. Das Pulver im Ganzen entwickelte beim Erhitzen im Kolben erheblich Wasser. Mit Salzsäure übergossen war ein leichtes Brausen bemerkbar; beim Kochen zeigte sich indefs kein Gelatiniren oder Abscheiden von Kieselsäure. Unter dem Mikroskop bot das mit Salzsäure ausgekochte Pulver noch den oben beschriebenen Anblick dar. Kochen mit concentrirter Schwefelsäure veranlafste dagegen Abscheidung von Kieselsäure. Unter dem Mikroskop erschienen die Krystalle gröfstentheils zerstört, dafür zeigte sich eine wolkige Masse, aus amorpher Kieselerde bestehend.

Was in Salzsäure unlöslich war, färbte schon ganz für sich die Flamme intensiv purpurroth, welches Roth nicht erkannt werden konnte durch das Kobaltglas im Spectrum, aber intensiv Li α und Li β entwickelte. Auch die salzsaure Lösung zeigte intensiv Li α.

Das die Quarzkrystalle überziehende Pulver von Seewis ist somit wesentlich ein Lithionsilicat, dem kohlensaurer Kalk usw. als Verunreinigung beigemengt ist. Da mir ein Oberländer angeboten hatte das Material pfundweise zu verschaffen, so liegt hier eine Lithionquelle von praktischer Bedeutung vor, und ich werde nicht unterlassen die geeigneten Untersuchungen weiter fortzusetzen.

Somit sehen wir: *dafs Strontian und Lithion fast in allen Detriten und Abkömmlingen des Bündnerschiefers sich wieder finden, selbst im Churer Brunnenwasser. In die hiesigen Trauben aber scheint weder Lithion noch Strontian überzugehen*, während Bunsen ersteres in den Mutterlaugen mehrerer Weinsäurefabriken sehr reichlich gefunden hat.

Ich komme jetzt zum Schlusse noch auf ein Educt des Bündnerschiefers zu sprechen, dessen Prüfung mich zu unvermutheten Resultaten führte und dessen Spectrum, an Glanz und Mannigfaltigkeit der Scenerie alles übertrifft, was ich bisher bei meinen Untersuchungen von Naturprodukten gesehen habe.

Eisenocker mit Psilomelan und Wad.

Hinter den Bädern auf dem Sand bei Chur findet man im Bündnerschiefer 1 bis 3 Zoll und mehr mächtige Gänge erfüllt mit Quarz und Bergkrystall und einem erdig-porösen gelben bis rostrothen Eisenocker. Dieser Ocker ist selbst wieder durchzogen von einer weichen, schwarzen erdigen Masse, die beim Schaben mit einem Messer wachsglänzend wird; oder er ist theilweis bekleidet mit trauben-, nieren- oder blumenkohlähnlichen, matten oder glänzend schwarzen metallisirenden Krusten.

Diese schwarzen Substanzen sind, wie man sich durch Zusammenschmelzen mit Soda und einer Spur Salpeter leicht überzeugen kann, *Manganoxyde.*

Die glänzenden flach nierenförmigen Gebilde müssen als *Psilomelan* und zwar wegen der Abwesenheit des Baryts und der Anwesenheit des Kali's als *Kalipsilomelan* erklärt

werden. Ja es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, dafs sogar ein *Lithionpsilomelan* existire.

Die mehr erdigen wachsglänzenden und traubenförmigen Massen sind *Wad*. Dieses ist oft wieder schalig umhüllt von einer weifsen Erde, bestehend aus kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Kalk.

Das schwarze Pulver entwickelt, mit Salzsäure übergossen, Chlorgas und giebt eine kaffebraune Lösung, die beim Erwärmen heller wird.

Die Spectralreactionen des *Wad* und *Psilomelan* sind nun folgende:

Ein hirsekorngrofses Stückchen auf Platindraht mit HCl befeuchtet gab eine intensiv apfelgrüne Flamme, ähnlich der des Baryts, mit gelbrothem Funkensprühen. Zunächst der Probe war ein rein blauer Meniskus zu bemerken, der bald verschwand. Iodquecksilberpapier wurde in dieser Beleuchtung ausgebleicht und die Flamme, mit dem Kobaltglas betrachtet, zeigte sich stark purpurn besäumt. Im Spectrum blitzten anfangs die vier transcyanen Linien auf, dann folgte ein rascher Wechsel und als neue Scene: vier breite grüne Linien, die ich für die Linien der Borsäure ansah; nachdem diese verschwunden waren, zeigte sich sehr schön: Ka α, β, Ca α, β und lange andauernd Li α.

So oft ich den Versuch wiederholte, waren die vier grünen Linien da, von denen die beiden nach Violett hin bald verschwanden, namentlich die vierte; Li α war ganz constant, nicht immer das Kupferspectrum.

Eine filtrirte salzsaure Lösung zeigte dieselben Erscheinungen; als ich aber dieselbe nach Rose's Methode auf Borsäure prüfte, erhielt ich zu meiner Verwunderung ein höchst zweifelhaftes Resultat. Da reagirte ich auf Baryt, in der Vermuthung die gelbgrüne Färbung der Flamme sey ihm zuzuschreiben gewesen: *Quod non*! Schwefelsäure gab nicht die geringste Fällung. Das hatte ich nicht erwartet und ich war somit genöthigt zu einer genauern Untersuchung zu schreiten.

Die Vergleichung des Psilomelanspectrums mit dem Baryum- und Borsäurespectrum durch Superposition, zeigte mir auch sofort, dafs die vier grünen Linien weder dem einen noch dem andern angehören konnten.

Eine genauere bereits oben anticipirte Untersuchung lehrte, dafs dieses Spectrum dem Manganchlorür eigenthümlich sey.

3. Mineralwässer [1]).

Nachdem ich schon unter dem Titel »Bündnerschiefer« die Spectralreactionen des *Churer Brunnenwassers* angeführt und *Strontian* in dem sehr kalkreichen Kochniederschlage, *Kali*, *Natron* und *Lithion* in der überstehenden Flüssigkeit nachgewiesen hatte, sollen nunmehr auch einige anerkannte Mineralwässer, so wie sie mir gerade zu Gebote standen, erörtert werden.

Von jedem der Wässer wurde eine gewöhnliche Bouteille in einer Porcellanschale nahe zu etwa zwei Unzen Rückstand verdampft, die Mutterlauge von dem Kochniederschlage durch Filtration getrennt; letzterer ausgewaschen. Die gekochten Wasser wurden ohne weiteres auf ein getheiltes Platinöhr genommen, der Kochniederschlag dagegen erst in Salzsäure gelöst und dann ebenso behandelt. Nachstehendes sind die Resultate:

1. *Tarasper Natronsäuerling.*

Zuletzt analysirt von Dr. A. v. Planta. Meyer-Ahrens Heilquellen und Kurorte. II. S. 665.

Reichlicher blafsröthlich gefärbter Kochniederschlag. Stark alkalische Flüssigkeit.

1) Zur Zeit als ich diese Untersuchung unternahm, wufste ich blofs, dafs Bunsen in Folge zweier blauer Spectrallinsen ein neues Alkalimetall, das Caesium, entdeckt habe; wo es sich finde und wie es abgeschieden werde, war mir unbekannt, und man wird daher entschuldigen, wenn man in diesen Mineralwässern keine Andeutungen vom Caesium oder Rubidium finden wird. Es ist damit nicht gesagt, dafs diese Metalle absolut abwesend seyen.

Flüssigkeit: Na α (blendend), Li α (breit, blendend, Minutenlang andauernd), Ka (sehr matt, bald verlöschend).

Niederschlag: Ca α, Ca β, Sr δ (brillant) α, β, γ, Li α (fast ebenso brillant und lange andauernd wie in der Flüssigkeit).

2. *St. Moritzer Eisensäuerling.*

Analyse von Dr. A. v. Planta. M.-A. II. 644.

Reichlicher stark ockergelb gefärbter Niederschlag. Stark alkalische Flüssigkeit.

Flüssigkeit: Na α (blendend), Li α (ausgezeichnet), Ka α (kaum wahrzunehmen).

Niederschlag: Ca α, Ca β, Sr δ (anfangs sehr schön), Sr α, β, γ.

3. *Fideriser Eisensäuerling.*

Letze Analyse: Capeller. 1811. M.-A. II. S. 606.

Rein weifser nicht sehr reichlicher Kochniederschlag. Stark alkalisches Filtrat.

Flüssigkeit: Na α (blendend), Li α (sehr deutlich), Ka α (sehr matt, bald verschwindend).

Niederschlag: Ca α, Ca β, Sr α, β, γ, δ (sehr deutlich).

No. 1, 2 und 3 habe ich aus der Walther'schen Apotheke bezogen.

4. *Sauerquelle von Tiefenkasten.*

Noch nicht analysirt. M.-A. II. S. 592.

Schneeweifser, aber nicht sehr reichlicher Niederschlag. Alkalisches stark bitter schmeckendes Filtrat.

Flüssigkeit: Ka (verschwindende Spur, selbst mit dem Kobaltglase), Na α, Li α (mehrere Sekunden).

Niederschlag: Sr α (sehr scharf und lange andauernd) β, γ, δ (rasch verschwindend), Ca α, β; kein Ba.

5. *Gypstherme von Vals-Lugnez.*

Noch nicht analysirt. M.-A. II. 571.

Unter den Repositen des Laboratoriums fand ich zwei versiegelte Krüge mit der Aufschrift: *Wasser der neu ent-*

deckten Quelle zu Vals. Wahrscheinlich sind sie meinem Vorgänger, Hrn. Dr. Mosmann, zum Analysiren zugeschickt worden. Das ganz klare Wasser machte beim Eindampfen einen reichlichen, kaum schwach gelblich gefärbten Niederschlag. Derselbe war schon von bloſsem Auge als ein Aggregat feiner Krystallnadeln zu erkennen, und es ist daher kein Zweifel, daſs wir es mit einem der Thermalwasser des Valserthales zu thun haben, von denen das hauptsächlichste schon von Capeller im Jahre 1824 untersucht worden ist.

Die Flüssigkeit über dem Kochniederschlage reagirte neutral und schmeckte ziemlich bitter.

Flüssigkeit: Na α, Ka α, Li α (Andeutung), Ca α, Ca β.

Niederschlag: Ca α, Ca β, Sr α, Sr β, Sr γ, Sr δ. (Letztere sehr deutlich.)

6. *Stachelberger Schwefelwasser.*

M.-A. II. 424.

Ich füge die Spectralreactionen dieses ausgezeichneten Heparwassers, welches ich im Jahre 1854 ausführlich untersucht habe, bei, weil es mir am 20. August vergangenen Jahres wieder ermöglicht war, selbst einige Flaschen zu fassen. Die Wassermenge war wegen des regnerischen Sommers eine sehr hohe = 1912 Ccm. pro Minute. Temp. des Wassers = 8°,1 C., der Luft der Grotte = 11°,6 C., der äufsern Luft = 18°,1 C., des Braunwaldbaches = 11°,3 C.

Unerheblicher weifser Niederschlag: farblose, alkalisch reagirende und schwach bitterlich-sodaartig schmeckende Flüssigkeit.

Flüssigkeit: Na α, Li α (länger als 1 Minute andauernd), Ka α (schnell verschwindend).

Niederschlag: Ca α, Ca β, Sr α, Sr β (diese sehr matt).

Als Hauptresultat dieser Untersuchung haben wir zu constatiren: daſs *Lithion und Strontian auch den bündnerischen Mineralwässern eigenthümlich sind, und es ist interessant zu berücksichtigen, daſs sämmtliche geprüfte Quellen, bis auf St. Moritz, im Gebiete des Bündnerschiefers liegen.*

Die Lithionreaction, vornehmlich im Tarasper Säuerling, sowohl im eingedampften Wasser, als im Kochniederschlage ist so aufserordentlich stark, dafs ich gar nicht daran zweifle, dafs es gelingen werde, eine nennenswerthe Quantität kohlensaures Lithion in Substanz abzuscheiden. Dagegen ist das Kali in allen Quellen, mit Ausnahme von No. 5, sehr zurücktretend.

Ohne weitere Studien in dieser Richtung aufzugeben schliefse ich einstweilen diesen zweiten Theil der Arbeit ab. Hat derselbe auch nicht Entdeckungen unbekannter Elemente oder sonst überraschende Neuigkeiten aufzuweisen, so dient er doch als Erweiterung und Bestätigung der von Bunsen in so glänzender Weise aufgefundenen Thatsache: dafs Lithion sowie Strontian, weit entfernt, sehr selten und localisirt zu seyn, vielmehr zu den allgemein verbreitetsten Stoffen gehören und namentlich in den alpinen Schieferformationen der verschiedenen Perioden, sowie in den Verrucanen constant auftreten. Gegentheils scheint nach unsern Erfahrungen der Baryt viel eher einer so allgemeinen Verbreitung sich entzogen zu haben, und es ist wohl kein Zweifel, dafs dieser Mangel an leichter Beweglichkeit in directem Zusammenhang steht mit dem allgemeinen Vorkommen der Schwefelsäure und der ungemeinen Schwerlöslichkeit des Baryumsulfats.

IV. *Ueber die Diglycolsäure (Paraäpfelsäure); von W. Heintz.*

(Schluſs von S. 295)

Diglycolsaures Zinkoxyd.

Zur Darstellung dieses Salzes hatte ich die Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Diglycolsäure mit schwefelsaurem Zinkoxyd gemischt. Es war ein weiſser Niederschlag entstanden, der längere Zeit in der Flüssigkeit sich selbst überlassen zum Theil in einzelne groſse, trübe Krystalle überging, welche als schiefe rhombische Prismen erschienen von ähnlicher Form wie die zuerst beschriebene Form des Hydrats der Paraäpfelsäure. Durch einen unglücklichen Zufall ging die Schale, worin sich die Krystalle gebildet hatten, mit ihrem Inhalt verloren. Ich hatte mich nur vorher noch davon überzeugt, daſs sie in kochendem Wasser sich nicht lösten, aber dadurch vollständig milchweiſs und undurchsichtig wurden.

Dampft man die so verdünnte Mischung jener beiden Salze, daſs sogleich kein Niederschlag entsteht, im Wasserbade stark ein, so setzt sich das Zinksalz der Diglycolsäure in blättrig krystallinischer Form ab. Sammelt man die Krystalle auf einem Filtrum, preſst sie aus, vertheilt sie wieder in wenig Wasser, preſst sie wieder aus und widerholt diese Operation mehrmals, so erhält man sie vollkommen rein.

Durch freiwilliges Verdunsten der Mutterlauge von diesem Zinksalz entstanden wasserklare kleine Krystalle, die schiefe rhombische Prismen zu bilden schienen. Sie wurden gepreſst, nochmals mit Wasser abgespült und wieder gepreſst. Von diesen Krystallchen hatte ich nur sehr wenig erhalten. Doch erschien mir namentlich eine Wasserbestimmung wünschenswerth, um den vermutheten Unterschied dieses in der Kälte krystallisirten von jenem durch Eindampfen gewonnenen Salze festzustellen. Es fand sich

dafs das erstere Salz 21,35 Proc. Wasser enthielt, während das in der Wärme ausgeschiedene frei von chemisch gebundenem Wasser war.

Die Analyse der trocknen Substanz hat zu folgenden Zahlen geführt:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	24,39	24,36	4 C
Wasserstoff	—	—	2,17	2,03	4 H
Zink	32,93	33,06	33,42	33,01	2 Zn
Sauerstoff	—	—	40,02	40,60	5 O
			100.	100.	

Das in der Kälte krystallisirte Salz enthält 3 Atome H^2O, denn ein Salz von der Formel $C^8H^4Zn^2O^5 + 3H^2O$ erfordert 21,51 Proc. Krystallwasser. Die Analyse hat ergeben 21,35 Proc.

Diglycolsaures Kupferoxyd.

Mischt man die Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Diglycolsäure mit Kupfervitriollösung, so entsteht in concentrirter Lösung sogleich, in verdünnter nach einiger Zeit ein selbst unter dem Mikroskop wenig krystallinisch erscheinender Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten werden kann. Dieses Salz ist in Wasser äufserst schwer, in Alkohol nicht löslich. In der Hitze bleibt es unverändert, selbst wenn man sie bis 180° C. steigert. Erhitzt man stärker, so schwärzt sich das Salz ohne zu schmelzen.

Bei der Analyse des bei 160 bis 180° getrockneten Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

	I	II	berechnet	
Kohlenstoff	—	24,08	24,58	4 C
Wasserstoff	—	2,31	2,05	4 H
Sauerstoff	—	41,40	40,96	5 O
Kupfer	32,22	32,21	32,41	2 Cu
		100	100.	

Bei 160 bis 180° C. hatte dieses Salz 3,13 Proc. Wasser abgegeben. Es scheint noch etwas Wasser chemisch ge-

bunden zu seyn, welches selbst bei 170 bis 180° nicht vollkommen ausgetrieben werden kann. Von der Reinheit desselben habe ich mich überzeugt. Es enthielt keine Spur Schwefelsäure, keine Spur Alkali. Nimmt man an, es seyen noch 1,5 Proc. Wasser in demselben enthalten, so wäre die Zusammensetzung des Salzes folgende:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	24,44	24,58	4 C
Wasserstoff	2,17	2,05	4 H
Sauerstoff	40,69	40,96	5 O
Kupfer	32,70	32,41	2 Cu
	100	100.	

Bei dieser Annahme würde die Gesammtmenge des Wassers 4,6 Proc. betragen. Dieſs würde der Formel

$$2\left(\begin{matrix}C^4H^4O^3\\Cu,Cu\end{matrix}\right)O^2+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

entsprechen, welche 4,41 Proc. Wasser verlangt.

Diglycolsaures Bleioxyd.

Dieses Salz, welches ich zur Darstellung des Hydrats der Diglycolsäure benutzt habe, wie weiter oben angegeben ist, bildet sich, wenn eine neutrale Lösung eines diglycolsauren Alkalis mit essigsaurem Bleioxyd versetzt wird. Weder in der Kälte noch in der Wärme entsteht der Niederschlag augenblicklich nach Mischung der beiden Salze. Bald aber beginnt seine Ausscheidung und nach kurzer Zeit ist dann namentlich, wenn man die Flüssigkeit umrührt, ein starker weiſser Bodensatz gebildet, der auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser leicht ausgewaschen werden kann.

Dieses Salz bildet kleine, schneeweiſse, mikroskopische Krystalle, die entschieden Prismen sind, deren Endflächen mit einander sehr spitze Winkel bilden. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Wird es bei 100° C. oder bei 150° C. erhitzt, so verliert es nicht an Gewicht. Steigert man aber die Temperatur bis 200° C. so färbt es sich etwas und nun ist ein wenn auch nur sehr geringer Ge-

wichtsverlust bemerklich. Erhitzt man noch stärker, so schwärzt es sich ohne zu schmelzen und hinterläfst endlich, an der Luft erhitzt, ein Gemisch von Bleioxyd und Blei. In Wasser ist es nicht unlöslich. In Salpetersäure und Salzsäure löst es sich leicht auf.

Bei der Analyse dieses Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	14,16	14,16	4 C
Wasserstoff	—	1,42	1,18	4 H
Blei	60,80	61,05	61,06	2 Pb
Sauerstoff	—	23,37	23,60	5 O
		100	100	

Hiernach wird die Zusammensetzung dieses Salzes durch die Formeln

$$C^4H^4Pb^2O^5 \text{ oder } \left.\begin{matrix} C^4H^4O^3 \\ Pb, Pb \end{matrix}\right\} O^2$$

ausgedrückt.

Setzt man voraus, dafs die Diglycolsäure sich von der Aepfelsäure dadurch unterscheidet, dafs jene nur zwei, diese dagegen, wie T. Krug [1]) nachgewiesen hat, vier Atome Wasserstoff enthält, welche durch Metall vertretbar sind, so darf jene Säure, wenn sie mit überschüssigem basisch essigsauren Bleioxyd bei Abschlufs der Luft gefällt wird, nicht mehr Wasserstoff gegen Blei austauschen, als zwei Atome.

Um diefs zu versuchen, verfuhr ich genau nach der Methode, welche mich zu der Entdeckung des sechsbasischen zuckersauren und des vierbasischen weinsauren Bleioxyds geführt hatte [2]). Als aber die Lösung von saurem diglycolsauren Ammoniak in die kochende, klare Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd einfiltrirt wurde, schied sich nichts ab. Ich liefs deshalb die Flüssigkeit, nachdem sie in einen Kolben filtrirt war, in welchem etwas Wasser in starkem Kochen erhalten wurde, 24 Stunden mit einem Kork verschlossen stehen, durch welchen ein mit kaustischem Kali

1) Zeitschr. f. d. gesammten Naturw. Bd. 18 October- Novemberheft 1861.
2) Diese Annalen Bd. 111 S. 291*.

gefülltes Rohr darauf befestigt wurde. Aber auch nach dieser Zeit, war kein merklicher Niederschlag entstanden. Es ist also auf diese Weise kein diglycolsaures Bleisalz darstellbar.

Das Silbersalz der Diglycolsäure ist schon von Wurtz[1]) untersucht worden, deshalb habe mich nicht mit demselben beschäftigt.

Die Diglycolsäure, welche zu den vorstehenden Untersuchungen gedient hat, war auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie die Quantität derselben, welche ich früher erhalten hatte. Sie war also als Nebenproduct bei Zersetzung der Monochloressigsäure durch kaustisches Natron gewonnen worden.

Zwei Umstände veranlafsten mich, eine andere Methode zu ihrer Darstellung aufzusuchen. Einmal ist nach der angewendeten eine grofse Menge Monochloressigsäure erforderlich, um nur eine kleine Menge dieser Säure zu erhalten, da die allergröfste Menge jener in Glycolsäure übergeht. Ich wünschte also eine vortheilhaftere aufzufinden und dann hoffte ich, eine Methode ausfindig zu machen, die zugleich auf die Constitution der Diglycolsäure ein Licht werfen könnte.

In letzterer Beziehung haben die angestellten Versuche kein günstiges Resultat geliefert; deshalb will ich diese Versuche nur kurz erwähnen, obgleich sie gerade die Publication dieser Arbeit so lange verzögert haben.

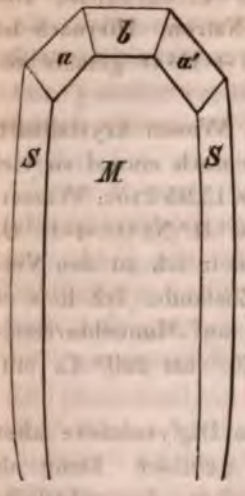
Wie schon im Eingang erwähnt, hoffte ich, die Diglycolsäure durch Einwirkung von glycolsaurem Natron auf Monochloressigsäureverbindungen nach der Gleichung

$$C^2H^3NaO^3 + C^2H^2ClMO^2$$

erzeugen zu können.

Glycolsaures Natron erhielt ich theils durch Sättigen von reiner Glycolsäure, theils durch Fällung von glycolsaurem Zinkoxyd durch kohlensaures Natron, Filtriren, Abscheidung eines Restes von Zink durch Schwefelwasserstoff und Uebersättigung mit Essigsäure. Die eingedampfte Masse

1) *Compt. rend. T.* 51 *p.* 162.



ward endlich zur Entfernung des essigsauren Natrons mit Alkohol ausgezogen.

Dieses Salz habe ich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in ziemlich grofsen, bis sechs Linien langen, zwei Linien breiten Krystallen erhalten, die die Form beistehender Zeichnung besafsen. Mefsbar waren nur die Winkel die *M* mit *a*, *b*, *a'* und die diese Flächen unter sich bildeten. Denn die Flächen *S*, die Flächen des rhombischen Prismas waren, wie auch die Zeichnung andeutet, stets etwas gebogen. Die ausführbaren Messungen haben Folgendes ergeben:

$a : M = 122° 42'$
$a' : M = 122\ 35$
$b : M = 122\ 37$
$a : b = 140\ 26$
$b : a' = 140\ 15$

$S : S$ ist ein sehr spitzer Winkel (annähernd 32°)

Hiernach sind die Krystalle rhombische Prismen, deren scharfe Seitenkante, die in der Zeichnung nach vorn liegt, sehr stark abgestumpft ist, so dafs sie dadurch Tafelform erhalten, das Ende des Prismas bildet ein Octaëder, das auf die Säule schief aufgesetzt ist und mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante nahezu denselben Winkel bildet, wie ein gerade auf letztere aufgestelltes Flächenpaar dessen Kante zuweilen durch die gerade Endfläche abgestumpft ist.

Dieses Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, schmilzt in höherer Temperatur, wirft Blasen und zersetzt sich dann. Die Lösung in Wasser ist mit merklicher Kälteerzeugung verbunden.

Bei der Analyse desselben fand ich darin 8,41 und

8,77 Proc. Wasser, das schon bei 150° C. entweicht. Die trockne Substanz enthielt 31,57 Proc. Natron. Hiernach ist das Salz der Formel $2(C^2H^3NaO^3) + H^2O$ gemäfs zusammengesetzt.

Wird das glycolsaure Natron aus Wasser krystallisirt, so enthält es im lufttrocknen Zustande noch einmal so viel Wasser. Bei 110 bis 130° C. verlor es 15,95 Proc. Wasser. Diesen Krystallen gebührt die Formel $C^2H^3NaO^3 + H^2O$.

Dieses glycolsaure Natron verwendete ich zu den Versuchen in vollkommen getrocknetem Zustande. Ich liefs es so auf Monochloressigsäurehydrat und auf Monochloressigsäureäther bei Temperaturen von 160° bis 200° C. einwirken.

Im ersteren Falle hatte sich keine Diglycolsäure aber neben glycolsaurem Natron Glycolid gebildet. Denn als die Masse mit kaltem Wasser gewaschen, der unlösliche Rückstand mit vielem Wasser gekocht und die kochende Flüssigkeit filtrirt wurde, setzte sie beim Erkalten ein weifses Pulver ab, das alle Eigenschaften des Glycolid besafs. Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	40,72	41,38	2 C
Wasserstoff	3,70	3,45	2 H
Sauerstoff	55,58	55,17	2 O
	100.	100.	

Bei der Einwirkung des Monochloressigsäureäthers auf glycolsaures Natron bei Gegenwart von Alkohol entsteht, wie ich schon früher angegeben habe [1]) Glycolsäureäther und Chlornatrium. Werden beide Körper ohne Alkoholzusatz im zugeschmelzten Rohre erhitzt, so bildet sich Glycolid und Glycolsäureäther. Diglycolsäure konnte in dem Producte nicht gefunden werden. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung

$$C^2H^2(C^2H^5)ClO^2 + C^2H^3NaO^3 = C^2H^2O^2 + C^2H^3(C^2H^5)O^3 + ClNa.$$

1) Diese Annalen Bd. 114, S. 448.*

Nur einmal als ich Monochloressigsäureäther mit glycolsaurem Natron und nur wenig Alkohol im zugeschmelzten Rohr erhitzt hatte, war eine sehr kleine Menge Diglycolsäure gebildet worden, die ich an der Schwerlöslichkeit des Baryt- und sauren Ammoniaksalzes und an den Krystallen des letzteren erkannte.

Der Versuch, durch Einwirkung der Hitze auf ein Gemisch von Glycolid und Glycolsäurehydrat in der Weise Diglycolsäure zu erzeugen, wie es Wurtz gelungen ist, aus Aethylen und Glycol Diglycol zu erhalten, führte ebenfalls nicht zu einem günstigen Resultat.

Auch durch starkes Einkochen von glycolsaurem Natron mit überschüssigem Natronhydrat über freiem Feuer, bis alles Wasser verdunstet war, erhielt ich kein diglycolsaures Salz, wie auch durch Kochen von Glycolid mit Kalihydratlösung nur glycolsaures Kali gebildet wird.

Ein Versuch monochloressigsaures Natron mit glycolsaurem Natron gemischt zu erhitzen, führte ebenfalls zu keinem günstigen Resultat.

Das zu diesem Versuch dienende monochloressigsaure Natron war einfach durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron in der Kälte dargestellt worden. Die Lösung ward unter der Luftpumpe verdunstet, wobei keine deutliche Krystallisation eintrat. Als eine Probe des Salzes auf diese Weise vollkommen getrocknet war, wurde sie im Luftbade erhitzt. Sie erhielt sich vollkommen unverändert bei einer Temperatur, die 100° C. nicht ganz erreichte. Bei 100° C. aber oder etwas darüber schmolz sie, wurde braun, und blähte sich in Blasen auf. Unter 100° C. läfst sich das Salz aber vollkommen vom Wasser befreien, wie folgende Analysen lehren:

I. 0,3495 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterliefsen bei sehr schwachem Glühen 0,1751 Grm. reinen Chlornatriums, entsprechend 50,19 Proc.

II. Aus ebenso behandelten 0,3682 Grm. erhielt ich 0,1837 Grm. oder 49,89 Proc. Chlornatrium.

In beiden Fällen war dieses Salz frei von kohlensaurem Natron. Der Rechnung gemäfs soll das wasserfreie monochloressigsaure Natron 50,28 Proc. Chlornatrium hinterlassen.

Dieses ganz wasserfreie Salz liefert, wenn es mit glycolsaurem Natron genau gemischt und bis 140, 160 oder 180° C. erhitzt wird, keine Diglycolsäure.

Ein anderer Versuch, durch höhere Temperatur glycolsaures Natron in diglycolsaures Salz umzuwandeln, gelang ebenfalls nicht, führte aber zu einigen nicht uninteressanten Beobachtungen, die deshalb hier kurz erwähnt werden sollen.

Das bei 100° C. sein Krystallwasser verlierende glycolsaure Natron fängt erst bei 210°C. an, etwas gelb zu werden. Bei 230° ist es geschmolzen und immer noch wenig gefärbt. Bei 260° C. wird es braun und nimmt langsam an Gewicht ab. Es entweicht dabei Kohlensäure und ein kaum sauer reagirendes Wasser, so wie ein gelbliches, brenzlich und entfernt dem Krausemünz- oder spanisch Hopfenöl ähnlich riechendes Oel destillirt ab.

In dem Rückstande in der Retorte kann neben viel unzersetzter Glycolsäure *Oxalsäure* und *Kohlensäure* leicht nachgewiesen werden, Diglycolsäure aber ist nicht darin enthalten. Scheidet man die Oxalsäure durch Chlorcalcium ab, filtrirt und dampft das Filtrat kochend ein, so setzt sich daraus ein in kochendem Wasser schwerer als in kaltem löslicher Niederschlag ab, den zu untersuchen von Interesse war, da er sich ähnlich wie äpfelsaurer Kalk verhielt.

Deshalb verwandelte ich ihn durch kohlensaures Ammoniak in Ammoniaksalz und fällte die neutrale kochendheifse Lösung desselben mit kochender Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wobei ein theils amorpher, theils aus äufserst kleinen, feinen, mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag entstand. Bei Zersetzung dieses vor-

her ausgewaschenen Salzes durch Schwefelwasserstoff und Verdunsten wird die Säure in Form eines gelben Syrups erhalten. Die Menge derselben war bei meinen Versuchen so gering, dafs ich nur wenige Versuche damit anstellen konnte. Ein krystallisirbares Kalksalz daraus zu gewinnen gelang nicht, und die Analyse des Bleisalzes brachte es zur Evidenz, dafs die Säure nicht Aepfelsäure war. Sie lieferte folgende Resultate:

	I.	II	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	22,83	22,51	22,70	$14C$
Wasserstoff	—	2,01	2,07	1,89	$14H$
Blei	55,63	55,80	55,77	55,96	$4Pb$
Sauerstoff	—	19,36	19,65	19,45	$9O$
		100	100	100.	

Diese Analysen können nur dazu dienen, darzuthun, dafs die erhaltene Säure weder Aepfelsäure noch Diglycolsäure, sondern eine neue Säure seyn mufs. Die Formel $C^{14}H^{14}Pb^4O^9$ soll aber nur die relativen Mengen der Bestandtheile des analysirten Bleisalzes ausdrücken. Sie erlaubt keinen Rückschlufs auf die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure, weil das Bleisalz gewifs noch nicht rein war. Mangel an Material, wie an Zeit hat mir bis jetzt nicht erlaubt, die Versuche mit dieser Säure fortzusetzen.

Beim Erhitzen des Hydrats der Glycolsäure auf 200 bis 240° C. bildet sich etwas Diglycolsäure, aber in zu geringer Menge, um diesen Umstand zur Darstellung der Säure nützen zu können. Bei anhaltenderem Erhitzen entsteht hierbei aber Glycolid, dafs jedoch sehr dunkel braun gefärbt ist. Stellt man diesen Versuch in einem Destillationsapparat an, so entweicht ein saures Wasser, das sehr stark nach Dioxymethylen riecht, dessen Vorhandenseyn auch daran erkannt werden kann, dafs, wenn dieses Wasser mit Barythydrat in geringem Ueberschufs versetzt und gekocht wird, an Stelle des Geruchs desselben, der nach Melasse auftritt.

Hiernach ist nicht zu zweifeln, dafs bei der Erhitzung der Glycolsäure über 200° Dioxymethylen gebildet wird. Daher mag auch das Dioxymethylen seinen Ursprung genommen haben, welches ich [1]) bei der Destillation der Aethoxacetsäure erhielt. Dabei entsteht zunächst Aethoxacetsäureäther und Glycolsäure, die, wie wir nun wissen, bei der Kochhitze jener Säure (fast 200°) in Dioxymethylen übergehen kann. Sollte das Dioxymethylen nicht als der Aldehyd des näheren (typischen) Radikals der Glycolsäure angesehen werden können? Seine Formel würde dann seyn $\left.\begin{matrix} C^2H^2O \\ H \end{matrix}\right\}O\Big\}$.
$\qquad\qquad\qquad\quad H\Big\}$

Bei der Sättigung dieser Dioxymethylen enthaltenden Flüssigkeit durch Barythydrat trübte sie sich und der weifse Niederschlag bestand aus diglycolsaurer Baryterde, welche durch kohlensaures Ammoniak in das charakteristische saure Ammoniaksalz verwandelt werden konnte.

Da die Monochloressigsäure auch durch blofses Kochen mit Wasser zersetzt wird, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob bei dieser Zersetzung neben Glycolsäure auch Diglycolsäure entstehe. In den Produkten der Zersetzung fand sich jedoch diese Säure nicht, wohl aber reichlich Glycolsäure. Dampft man die mit Wasser gekochte Monochloressigsäure im Wasserbade ein, so bleibt ein Rückstand, der sich in Wasser nicht ganz löst. Das weifse Pulver, welches zurückbleibt ist Glycolid. Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	40,24	41,38	2 C
Wasserstoff	4,01	3,45	2 H
Sauerstoff	55,75	55,17	2 O
	100	100.	

Zwar stimmt das Resultat der Analyse mit der Rechnung nicht vollkommen überein. Es scheint mir aber wahr-

1) Diese Ann. Bd. 114, S. 470.

scheinlich, dafs die Substanz noch etwas Wasser enthielt, das in der Hitze einen Theil des Glycolids in Glycolsäurehydrat verwandelte.

Das Glycolid war in diesem Falle offenbar durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf Glycolsäurehydrat entstanden.

Mit der Thatsache, dafs Diglycolsäure in saurer Flüssigkeit aus Monochloressigsäure nicht entsteht, scheint eine Beobachtung im Widerspruch, die ich gelegentlich machte, die mich aber schliefslich zu einer Methode geführt, die Diglycolsäure in reichlicheren Mengen darzustellen. Ich hatte nämlich durch Einleiten von salzsaurem Gas in eine gröfsere Menge in absolutem Alkohol gelöster Monochloressigsäure den Aether dieser Säure dargestellt, der aus der Flüssigkeit durch Wasser gefällt wurde. Die von dem Aether getrennte Flüssigkeit hatte ich im Wasserbade zur Trockne verdunstet und den nicht bedeutenden Rückstand, um glycolsaure Kalkerde darzustellen, mit Kalkhydrat gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit setzte aber beim Erkalten eine reichliche Menge der Krystalle des diglycolsauren Kalks ab. Eine Probe des umkrystallisirten Kalksalzes gab nämlich in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt einen weifsen Niederschlag, der sich in der Kochhitze nicht, wohl aber in überschüssigem Ammoniak löste und durch Kochen sich in dieser Lösung nicht schwärzte. Das glycolsaure Silberoxyd wird in nur schwach ammoniakalischer Lösung im Kochen zersetzt, so dafs sich ein dunkler Silberspiegel absetzt. Freilich, wenn die Menge des überschüssigen Ammoniaks grofs ist, so bleibt, wie ich mich überzeugt habe, die Flüssigkeit auch klar. Die Krystalle des Kalksalzes verloren auf 180 bis 200° C. erhitzt 38,42 und 37,95 Proc. Wasser und enthielten 20,03 und 20,18 Proc. Kalk. Der Theorie nach enthalten sie 38,57 Proc. Wasser und 20 Proc. Kalk.

Die Bildung des diglycolsauren Kalks bei dieser Gelegenheit konnte durch Einwirkung des Aethers auf das Hy-

drat der Monochloressigsäure, oder durch Zerlegung des Monochloressigsäureäthers durch Kochen mit Wasser geschehen seyn. Aber directe Versuche lehrten, dafs unter diesen Umständen keine Diglycolsäure entsteht. Im letzteren Falle wird der Aether allerdings zersetzt, aber in Alkohol und in Monochloressigsäure, die dann natürlich weiter in Glycolsäure und Salzsäure zerlegt wird. Im ersteren Falle dagegen war bei meinem Versuch aus der Monochloressigsäure der Aether derselben gebildet worden, so dafs durch Wasser mehr davon ausgeschieden wurde, als zu dem Versuche angewendet worden war.

Diese Versuche erklären also die Thatsache nicht, weshalb der Rückstand von der Monochloressigsäureätherbereitung durch Kochen mit Kalk eine so reichliche Krystallisation von diglycolsaurem Kalk lieferte. Sie waren aber so vielfach abgeändert, dafs fast keine andere Möglichkeit blieb, als dafs der Rückstand vor jener Aetherbereitung Monochloressigsäure gewesen und diese durch Kochen mit Kalk und vielem Wasser nicht in Glycolsäure, sondern in Diglycolsäure übergeführt werde.

Deshalb übergofs ich einige Grammen Monochloressigsäure in einem geräumigen Kolben mit vielem Wasser, übersättigte die Lösung mit Kalkhydrat und kochte sie so lange bis sie wieder sauer reagirte. Dann wurde wieder etwas Kalkhydrat hinzugefügt und diefs so lange wiederholt, bis die alkalische Reaction selbst nach längerem Kochen nicht mehr verschwand. Nun leitete ich durch die kochende vollkommen farblose Flüssigkeit Kohlensäure und filtrirte, nachdem der überschüssige Aetzkalk in kohlensauren Kalk verwandelt war, kochend heifs. Beim Erkalten des Filtrats setzte sich eine reichliche Krystallisation von diglycolsaurem Kalk ab, der vollkommen ungefärbt war. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampfte ich im Wasserbade zur Trockne ein und erhitzte den Rückstand mit absolutem Alkohol, um das Chlorcalcium auszuziehen. Sowohl diglycolsaure als glycolsaure Kalkerde ist in Alkohol unlöslich. Es entstand ein weifser Niederschlag, der auf einem Fil-

trum gesammelt, gewaschen und gepreſst und endlich aus Wasser umkrystallisirt wurde. Auch er lieferte noch eine bedeutende Menge diglycolsaurer Kalkerde. Als die davon geschiedene Flüssigkeit einige Zeit stehen blieb, erstarrte sie, und die nun ausgeschiedenen feinen Krystallchen bestanden aus glycolsaurer Kalkerde.

Bei der Einwirkung des Kalkhydrats auf Monochloressigsäure war also neben Diglycolsäure auch etwas, aber nur eine verhältnifsmäfsig sehr geringe Menge Glycolsäure gebildet.

Dafs das zuerst krystallisirte Salz wirklich diglycolsaurer Kalk war, geht daraus hervor, dafs es bei 180 bis 200° C. 36,36 Proc. Wasser verlor und dafs das trockne Salz 23,29 Proc. Calcium enthielt.

Die wasserfreie diglycolsaure Kalkerde enthält 23,26 Proc. Calcium. In der krystallisirten diglycolsauren Kalkerde sind zwar 38,5 Proc. Wasser, allein die analysirte Substanz enthielt sicher eine kleine Menge eines an Wasser ärmeren Salzes. Denn kocht man die nadelförmigen Krystalle des diglycolsauren Kalks mit wenig Wasser, so zerfallen sie zu einem Pulver. Dieses entschieden an Wasser ärmere Salz war ohne Zweifel dem sechs Molecüle Wasser (H^2O) enthaltenden in Nadeln krystallisirten Salz in kleiner Menge beigemischt, und daher der etwas zu gering gefundene Wassergehalt.

Wenn es mir auch nicht gelungen ist, eine Methode der Darstellung der Diglycolsäure aufzufinden, durch welche der Nachweis geliefert würde, dafs diese Säure zwei Atome Glycolyl enthält, so sind die vielen deshalb angestellten Versuche doch Veranlassung gewesen, dafs ich eine Methode fand, durch welche fast die ganze Menge der Monochloressigsäure in Diglycolsäure übergeführt wird, durch welche es also gelingt, diese Säure auf sehr einfache Weise in reichlicher Menge darzustellen. Den erst erwähnten Beweis zu führen, ist aber auch deshalb minder erforderlich, als Wurtz's Methode der Darstellung dieser Säure, jene Annahme zur Genüge rechtfertigt.

V. *Mineralogische Mittheilungen;* *von Dr. G. vom Rath in Bonn.*

Fortsetzung I (s. d. Ann. Bd. CXIII S. 425).

3. Ueber den Titanit vom Laacher See.

Die trachytischen Lesesteine, welche vorzugsweise am westlichen sowie am nördlichen Ufer des in Betreff seiner Entstehung noch immer räthselhaften Laacher Sees umherliegen, beherbergen, wie bekannt, Titanitkrystalle, die trotz ihrer meist nur sehr unbedeutenden Gröfse durch die schöne weingelbe Farbe leicht ins Auge fallen. Gewöhnlich sind die Krystalle in der entweder körnig krystallinischen oder dichten, bimsteinähnlichen Masse jener kugeligen Trachytblöcke eingewachsen. In diesem Falle bieten sie nichts Unterscheidendes von denjenigen Titaniten dar, welche in den alten und neuen eruptiven Gesteinen — so auch als ein nicht seltener Gemengtheil gewisser Trachytblöcke im Conglomerat des Siebengebirges, im Drachenfelser Gestein sowie im Phonolith des Selbergs, zwischen Adenau und Kelberg (dem einzigen echten Phonolith in den Preufsischen Rheinlanden) — vorkommen. Die zuweilen so grofskrystallinische Ausbildung der Laacher Trachyte bringt es mit sich, dafs die einzelnen wohl ausgebildeten Gemengtheile nicht vollkommen an einander schliefsen, sondern kleine Hohlräume, oft wahre Drusen zwischen sich lassen. So wird dem Titanit die Möglichkeit geboten, in aufgewachsenen Krystallen zu erscheinen. Auch in diesem Falle sieht man häufig die gewöhnliche Form des syenitischen oder eigentlichen Titanits: mehr oder weniger prismatisch ausgedehnte Krystalle, deren vordere Prismenkante $\frac{n}{n'}$ 136° 6′ (nach G. Rose's Messungen) mifst, deren Zuspitzung theils durch das Prisma r $\left(\frac{r}{r'} = 113° 30'\right)$ und die Fläche P, theils durch die Fläche y gebildet wird. Diese Krystalle zeigen

bald das Prisma *n* sehr ausgebildet, bald mit demselben die Flächen *r* im Gleichgewicht (wie Fig. 1 *a* und *b* Taf. IV darstellt), sind theils mit einem Ende aufgewachsen, theils schweben sie, nur an einem Punkte befestigt, gleichsam frei im Raume. Man sieht dann den Krystall ringsum, an den beiden Enden gleichmäfsig, ausgebildet. Unter den aufgewachsenen Titaniten sieht man indefs auch Prismen, deren Kante sich schon bei oberflächlicher Betrachtung als weniger stumpf verräth im Vergleich zum Prisma *n*. Die genauere Untersuchung dieser meist sehr kleinen Krystalle liefs sie als Zwillinge erkennen, welche schon um deswillen Interesse verdienen, weil der eigentliche Titanit bisher so selten (zu Arendal) in Zwillingen bekannt geworden ist. Am Titanit von Laach wurden folgende Flächen beobachtet:

	Formeln mit Bezug auf G. Rose's Axen	auf Naumann's Grundform	
l	$= (\frac{1}{3}a : b : \infty c)$	$(a : b : \infty c)$,	∞P
q	$= (b : \infty a : \infty c)$	$(b : \infty a : \infty c)$,	$\infty P \infty$
P	$= (a' : c : \infty b)$	$(c : \infty a : \infty b)$,	$0P$
r	$= (a' : \frac{1}{6}b : c)$	$(b : c : \infty a)$,	$(P\infty)$
v	$= (\frac{1}{19}a' : c : \infty b)$	$(a' : c : \infty b)$,	$- P\infty$
t	$= (\frac{1}{19}a' : \frac{1}{12}b : c)$	$(a' : \frac{1}{2}b : c)$,	$-(2P2)$
y	$= (\frac{1}{17}a : c : \infty b)$	$(a : c : \infty b)$,	$+ P\infty$
n	$= (\frac{1}{5}a : \frac{1}{4}b : c)$	$(a : \frac{1}{2}b : \frac{1}{3}c)$,	$+(\frac{2}{3}P2)$

Diese acht Formen und Flächen treten sowohl an den einfachen als auch an den Zwillingskrystallen auf. Die Laacher Titanitzwillinge sind zwar nach demselben Gesetze (Zwillingsebene *P*) gebildet wie die Sphenzwillinge der Alpen (Quenstedt, Mineralogie 1855 S. 301, sagt irrig: Die Alpinischen Krystalle bilden »immer« Zwillinge), doch ihre Ausbildung ist wesentlich verschieden.

Die alpinen Zwillinge[1]) mit der Zwillingsebene *P* erscheinen häufig gekreuzt, d. h. sie begränzen sich sowohl

1) Vergleiche die Fig. 13 Taf. IV in G. Rose's Dissertation von 1820: *De Sphenis atque Titanitae systemate crystallino* oder Leonhard's Taschenbuch von 1822 S. 393.

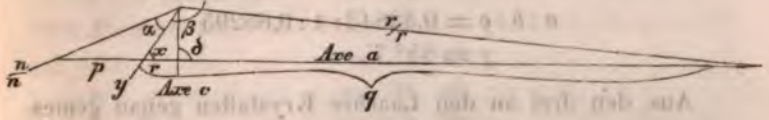
mit P, als auch mit einer auf P verticalen, der Axe b parallelen Fläche (welche als Krystallfläche auf Rose's Axen bezogen, die Formel $(\frac{1}{3}a : c : \infty b)$ erhalten würde). Denkt man diese Durchkreuzungszwillinge getheilt durch die letztere Begränzungsfläche, so entspricht jede der so erhaltenen Zwillingshälften einem Laacher Zwillinge (s. Fig. 2*a* und *b* Taf. IV). Diese Titanite haben zuweilen ein ganz symmetrisches, rhombisches Ansehen, da zu den hier als Prismenflächen ausgedehnten $r\ P\ q$ nebst $\underline{r}\ \underline{P}\ \underline{q}$ in der Endigung $v\ t\ l$ nebst $\underline{v}\ \underline{t}\ \underline{l}$ erscheinen. Hier theilt die Zwillingsgränze den Krystall in zwei gleiche Hälften. Diefs ist indefs nicht der gewöhnliche Fall; vielmehr sieht man häufiger das eine Individuum vor dem andern überwiegen (s. Fig. 3*a* und *b* Taf. IV). Jenes vermag alsdann noch die Flächen $\underline{y}$ und $\underline{n}$ auszubilden; die Zwillingsgränze verräth sich an der Oberfläche durch die einspringenden Kanten $\frac{n}{\underline{l}}$; sie geht nicht mehr in der Mitte der (stets äufserst schmalen) Längsfläche $(q\ \underline{q})$ oder in der scharfen Prismenkante $\frac{r}{\underline{r}}$ hinab, sondern verläuft mehr oder weniger unregelmäfsig über die Prismenflächen. Die Laacher Titanitzwillinge sind nun stets mit einem Ende (also abweichend von den mit ihnen zugleich vorkommenden einfachen Krystallen) und zwar stets mit demselben aufgewachsen, so dafs man niemals die einspringenden Kanten $\frac{l}{\underline{l}}$ oder die ausspringende $\frac{y}{\underline{y}}$ zu sehen bekommt. Es zeigt sich also hier eine gewisse Analogie mit den durch einen Schnitt senkrecht zu P erhaltenen Hälften eines Durchkreuzungszwillings von Sphen. Jede dieser Hälften würde die scheinbar rhombische Zuspitzung $(l\ \underline{l})$ und die einspringende Kante $\frac{y}{\underline{y}}$ darbieten.

Da die Laacher Titanite zuweilen sehr glänzende Flächen zeigen, und aufgewachsene eigentliche Titanite, so selten sind, so habe ich an demselben drei Kantenwinkel mit der für mich erreichbaren Genauigkeit bestimmt.

Es ergaben sich die Neigungen von
$n : n = 136° 18'$ (Mittel aus den Messungen von 11 Kanten, deren gröfste Differenz unter einander $= 10'$)
$r : r = 113° 51'$ (10 Kanten, Differenz 14')
$n : r = 152° 57'$ (10 Kanten, Differenz 10').

Aus diesen drei Winkeln [1]) bestimmen sich die Axen, auf welche Rose den Titanit bezogen:

1) Jene drei Winkel sind für die Berechnung nicht allzu bequem, doch waren sie an den Krystallen am schärfsten zu messen. Zunächst ermittelt man die Neigung der Kante $\frac{n}{n}$ zur Kante $\frac{r}{r}$ $(= 152° 7')$, dann die Neigung der Fläche y zur Kante $\frac{n}{n}$ $(= 147° 42')$, unter Berücksichtigung, dafs y in der Zone $r : n$ liegt. Die folgende Figur stelle die



Axen a und c, die Kanten $\frac{n}{n}$ und $\frac{r}{r}$, sowie den Durchschnitt der Fläche y mit der Symmetrieebene dar. Bekannt sind die Winkel α — eingeschlossen von den Linien $\frac{n}{n}$ und y — $= 32° 18'$, und β — eingeschlossen von $\frac{r}{r}$ und y — $= 119° 49'$, und aufserdem das Verhältnifs der Axenschnitte a', $\frac{1}{17} a$, $\frac{1}{5} a$, welche die Kante $\frac{r}{r}$, die Fläche y, die Kante $\frac{n}{n}$ von der Axe a schneiden, das Verhältnifs der Entfernungen $q : r : p$ ist demgemäfs $= 1 + \frac{1}{17} : \frac{1}{17} : \frac{1}{5} - \frac{1}{17} = 90 : 5 : 12$. Bezeichnet nun $\angle x$ die Neigung der Fläche y zur Axe a, und setzen wir $\frac{\text{tang } \alpha}{\text{tang } \beta} \cdot \frac{q}{p} = U \; (= -2{,}7172)$, so ist $\text{tang } x = \frac{\text{tang } \alpha}{1 - U} \cdot \frac{p + q}{p}$, woraus folgt $x \; (= 55° 19\frac{1}{2}')$. Bezeichnet $\angle \delta$ die Neigung der Axen a und c, oben, und setzt man $\frac{\sin \alpha}{\sin (x - \alpha)} \cdot \frac{r}{p} = W \; (= 0{,}56924)$, so ist $\text{cotg } \delta = \frac{\cos x - W}{\sin x}$, woraus $\delta = 90° 1' 20''$.

In Quenstedt's Handb. d Mineralogie S. 300 werden für den Titanit die Rose'schen Axen beibehalten, doch eine Abweichung der

a (Längsaxe) : b (Queraxe) : c (Verticalaxe)
$= 1{,}28077 : 1 : 0{,}10893.$

Die Axe a neigt sich unmerkbar nach hinten (gegen P) hinab, so dafs sie mit c vorne oben den Winkel

$89° 58' 40''$

einschliefst. Die Abweichung von rechtwinkligen Axen liegt also hier innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler. G. Rose legte für den Titanit rechtwinklige Axen zu Grunde

$$a : b : c = \sqrt{136.9} : \sqrt{11.68} : 3$$
$$= 1{,}27920 : 1 : 0{,}10969.$$

Berechnet man aus den Winkeln des Laacher Titanits die Naumann'schen Axen, so ergiebt sich

$$a : b : c = 0{,}42843 : 1 : 0{,}65295$$
$$\gamma = 85° 7'.$$

Aus den drei an den Laacher Krystallen genau gemessenen Neigungen $\frac{n}{n}$, $\frac{r}{r}$, $\frac{n}{r}$ lassen sich folgende Kantenwinkel ableiten, denen zur Seite einige ein Mal zum Theil nur annähernd gemessene Neigungen folgen:

Axen a und c vom rechten Winkel auf 7 Min. berechnet. Damit hat es indefs seine eigene Bewandtnifs. Quenstedt will aus drei Kantenwinkeln die Axenschiefe berechnen, begeht indefs dabei den Irrthum statt gemessener Winkel solche einzuführen, welche Rose unter *Voraussezzung rechtwinkliger Axen* aus den Wurzelwerthen $\sqrt{136.9} : \sqrt{11.68} : 3$ *berechnet* hatte; er rechnet also gleichsam im Zirkel Dafs dieser Zirkel nicht genau schliefst, sondern eine Differenz von 7′ (Axenschiefe!) ergiebt, hat seinen Grund in einem Druckfehler der Rose'schen Winkeltabelle, a. a. O. S. 25. Für die Neigung von $P : l$ müfste stehen 94° 30′ statt 94° 38′. Aus letzterem Werthe berechnet Quenstedt die Neigung von P: Axe $c = 84° 58'$, wobei er fix bemerkt: »Rose giebt fälschlich 85° 6′ an.« In der That ist der Irrthum auf Quenstedt's Seite; denn $\tang 85° 6' = \frac{\sqrt{136.9}}{3} = \frac{\text{Axe } a}{\text{Axe } c}$, also Rose's Berechnung der Neigung von P: Axe c richtig.

	Berechnet.	Gemessen.
$r : P$	$= 146^\circ\ 55\frac{1}{2}'$	
$r : t$	$= 136\ \ 9\frac{1}{2}$	$135^\circ\ 58'$
$n : P$	$= 145\ \ 7$	
$n : y$	$= 141\ \ 40\frac{1}{2}$	$141\ \ 40$
$n : r$	$= \ \ 61\ \ 2\frac{1}{2}$	
$y : t$	$= 109\ \ 13$	$109\ \ 6$
$y : v$	$= 113\ \ 33$	$113\ \ 37$
$v : t$	$= 145\ \ 29$	$145\ \ 30$
$v : P$	$= 126\ \ 38$	
$v : r$	$= 120\ \ 0$	$119\ \ 54$
$v : l$	$= 141\ \ 27$	$141\ \ 29$
$l : l$	$= 133\ \ 46$	$134\ \ 0$
$l : t$	$= 150\ \ 6$	$150\ \ 0$
$t : n$	$= 163\ \ 10$	
$t : n$ (über y)	$= \ \ 71\ \ 3\frac{1}{2}$	
P: Axe c	$= \ \ 85\ \ 7$	
y : „ „	$= \ \ 34\ \ 42$	
v : „ „	$= \ \ 31\ \ 45$	
$v : P$	$= 126\ \ 38$	
r : Axenebene (bc)	$= \ \ 85\ \ 54\frac{1}{2}$	

Am Zwilling:

$l : \underline{l}$	$= 171^\circ\ \ 1'$	
$v : \underline{y}$	$= 173\ \ 11$	$173\frac{1}{2}^\circ$
$v : \underline{v}$	$= 106\ \ 44$	107
$l : \underline{n}$ (einspringend)	$= 133\ \ 18\frac{1}{2}$	

In Bezug auf die Ausbildung der Krystalle ist noch zu erwähnen, dafs die Längsfläche oft fehlt, oder nur äufserst schmal erscheint, dafs an den Zwillingen die Schiefendfläche v regelmäfsig auftritt und meist ziemlich ausgedehnt, während dieselbe Fläche an den einfachen Krystallen entweder fehlt oder nur als eine sehr schmale Abstumpfung der Kante $\frac{y}{P}$ erscheint. Die symmetrisch ausgebildeten Zwillinge zeigen als herrschende Flächen der Endigung entweder die zu einem sehr stumpfen Octaëder zusammensto-

fsenden $l\,\underline{l}$, oder es fehlen diese, und die octaëdrische Zuspitzung entsteht durch die herrschenden Flächen $t\,\underline{t}$, zu denen $v\,\underline{v}$ hinzutreten.

In den wesentlich aus Sanidin bestehenden Laacher Trachyt-Blöcken ist der Titanit vorzugsweise begleitet von Magneteisen, Haüyn, Nosean, Sodalith, Augit, Hornblende, Apatit. Einzelne Blöcke sind zu fast gleichen Theilen gemengt aus weifsem Sanidin, blauem Haüyn, gelbem Titanit, wodurch ein dem Auge sehr wohlgefälliges Gestein gebildet wird. In Drusen jener Blöcke, welche wesentlich aus Sanidin und Augit bestehen, sieht man den Titanit gewöhnlich auf Augit und auf Magneteisen aufgewachsen, doch auch das Magneteisen auf dem Titanit. Auch jene wesentlich aus Sanidin und grauem Nosean bestehenden Blöcke enthalten zuweilen in reichlicher Menge Titanit.

Der Magneteisensand von Laach enthält neben vorherrschendem Magneteisen, Sanidin, Titanit und Haüyn, derjenige vom Langenberge im Siebengebirge Sanidin und Titanit. Nose, welcher den Titanit in den Laacher Sanidin-Gesteinen auffand, nannte denselben Spinellan, Fleuriau de Bellevue gab ihm dem Namen Semelin.

Bekanntlich kommt der Titanit auch in den vesuvischen Auswürflingen vor, und zwar, nach einem mir vorliegenden Stücke zu urtheilen, in den mit Mejonitkrystallen ausgekleideten Drusen des dolomitischen Kalksteins. Die weingelben, sehr kleinen Titanite zeigen die Form der einfachen Krystalle von Laach, sind auf den Mejoniten aufgewachsen.

4. Epidot aus dem Zillerthal.

Der Epidot hat seit Haüy in hohem Grade die Aufmerksamkeit der Krystallographen auf sich gezogen. Während Haüy den Epidot vertical stellte nach der Richtung, in welcher seine Krystalle prismatisch ausgedehnt zu seyn pflegen, worin ihm Dufrénoy auch noch in der zweiten Auflage seiner *Traité de Minéralogie* (1856) treu bleibt, zeigte Weifs (1819) dafs das System des Epidots als ein

echt monoklines erscheine, wenn die Krystalle mit ihrer vorherrschenden Längenrichtung parallel der Queraxe gestellt würden. Er wendete die Krystalle so, dafs *M* die deutlichste Spaltungsrichtung, zu einer hintern schiefen Endfläche, *T*, die weniger deutliche Spaltungsrichtung, zu einer vordern steilern Endfläche und *r* zur Querfläche wurde. An dieser Stellung hat auch G. Rose bisher festgehalten [1]). Mohs und Haidinger, welche (1824) die Kenntnifs des Epidot-Systems mit vielen neuen Flächen vermehrten, führten eine neue Stellung ein, in welcher *M* zur Querfläche, *T* zu einer hintern, *r* zu einer vordern Endfläche wird. Diese Stellung empfahl sich ihnen dadurch, dafs nun die Fläche *l*, welche gegen *M* fast unter einem rechten Winkel geneigt ist, zur Basis, — Ebene der Längs- und Queraxe —, wird. Naumann macht zwar in seinem Lehrb. d. Min. (1828) die Bemerkung, es erscheine wegen der Zwillingsbildung und der Analogie mit Pyroxen und Amphibol vortheilhaft, die Krystalle so aufrecht zu stellen, dafs *M* zur basischen Fläche, *T* zur Querfläche werde, hält aber trotzdem auch in der neuen Ausgabe seiner El. der. Min. 1859 an der von Mohs und Haidinger gewählten Stellung fest.

Ein weiterer Fortschritt in der Kenntnifs des Epidot-Systems geschah durch Marignac (1847) — *Bibliothèque universelle de Genève et Archives des Sciences physiques et naturelles. Quatrième Série. 2me année Nro. 14, p. 148* —, welcher eine grofse Zahl neuer Flächen bestimmte, und den Krystallen jene von Naumann angedeutete Stellung gab. Hessenberg beschrieb in seinen Notizen (1858) mehrere neue Flächen, indem er die Mohs'sche Stellung der Krystalle wählte. 1859 erschien (Sitzungsber. d. K. Ak. d. Wiss. math.-naturwiss. Kl. Bd. 34, S. 450) die wichtige Abhandlung von V. v. Zepharovich, welche alle bis dahin bekannten Flächen, nebst zwei von ihm am Epidot neu

1) Doch äufsert sich Derselbe in einer gütigen brieflichen Mittheilung vom 15. Januar dahin, dafs er mit derjenigen Stellung, welche Marignac dem Epidot gegeben, einverstanden sey.

aufgefundene, berechnet und ordnet. Auch Zepharovich nimmt die Stellung der Krystalle nach Mohs an, indem er bemerkt, dafs man von derselben, aufser wenn besondere Gründe für eine Neuerung sprächen, um das Verständnifs und die Vergleichung nicht unnöthig zu erschweren, nicht abweichen sollte. Wenn nichtsdestoweniger v. Kokscharow (1858) — Materialien zur Min. Rufslands Bd. III — zu Marignac's Stellung zurückkehrt, so wurde er dazu bewogen durch zwei Thatsachen: die Ausbildung der mit dem Epidot isomorphen Orthit-Krystalle, für welche unbedingt nur Eine Stellung naturgemäfs ist, und zwar die von Marignac für den Epidot vorgeschlagene, — dann die Zwillingsbildung des Epidots, welche, wenn man das Mineral mit Marignac betrachtet, dem häufigsten Gesetze monokliner Systeme entspricht. Diese beiden Thatsachen scheinen mir für die Stellung des Epidots entscheidend zu seyn. Aufserdem entspricht auch die deutlichste Spaltungsrichtung des Epidots in dieser Stellung der vollkommnen Spaltungsfläche des Feldspaths. Kokscharow's ausführliche Abhandlung (S. 268 bis 343) giebt nicht nur 9 neue Flächen und Flächenpaare, sondern auch die genauesten Winkelmessungen, sowie besonders dankenswerthe umfassende Berechnungen sämmtlicher bekannter Epidot-Formen. Es sind (unberücksichtigt bleibt ein Flächenpaar ($\gamma\frac{1}{2}$) Marignac's, für welches sich keine einfachen Axenschnitte berechnen lassen) 33 Flächenpaare (Hemipyramiden, Klinodomen und Prismen) und 19 Einzelflächen (Hemidomen und Pinakoïde).

Zu dieser Fülle von Flächen fügte G. Rose (1859) — Zeitschrift d. d. geol. Ges. Bd. XI, 470 — noch ein Flächenpaar aus der Zone $T:z$, welches er an Epidot-Formen, die in ein Gemenge von Talk und Eisenglimmer umgeändert und durch Dr. Chr. Heufser aus Brasilien ihm übersandt waren, beobachtete.

An einem Krystall aus dem Zillerthale aus der Sammlung des Hrn. Dr. A. Krantz fand ich zwei neue Flächenpaare δ und ζ, deren Zeichen unter Zugrundelegung von

Kokscharow's Grundform, gebildet durch die Flächenpaare n und d, sind:

$$\delta = (a' : \tfrac{1}{4} b : c), \quad + 4P4$$
$$\zeta = (\tfrac{1}{5} a' : \tfrac{1}{2} b : c)\ ^{1}) \quad + 5P\tfrac{5}{2}$$

Das Flächenpaar δ gehört in die Diagonalzone der hintern Schiefendfläche r und aufserdem, wie ein Blick auf die Linearprojection Fig. 4 Taf. IV (ausgeführt auf die basische Fläche M, Ebene der Axen a, b), lehrt, in die beiden Zonen:

f	:	q	und	g	:	z	:	w
$\tfrac{1}{3} a' : c : \infty b)$		$(\tfrac{1}{2} a' : \tfrac{1}{2} b : c)$		$(\tfrac{1}{3} a : c : \infty b)$		$(a : b : \infty c)$		$(\tfrac{1}{2} a : b : c)$
$+3P\infty$		$+2P$		$-3P\infty$		∞P		$-2P2$

Aus der Diagonalzone von r waren bereits folgende Flächenpaare bekannt

$a = (a' : 2b : c)$,	$+P2$;	$X = 54^{\circ}\ 40'\ 49''$ [2])
$n = (a' : b : c)$,	$+P$;	$\quad = 35^{\circ}\ 12'\ 34''$ [2])
$(a' : \tfrac{1}{2} b : c)$,	$+(2P2)$;	$\quad = 19^{\circ}\ 26'\ 5''$ [2])
$(a' : \tfrac{1}{3} b : c)$,	$+(5P5)$;	$\quad = 8^{\circ}\ 2'\ 0''$ [2])
$(a' : \tfrac{1}{6} b : c)$,	$+(6P6)$;	$\quad = 6^{\circ}\ 42'\ 28''$ [2])

Eine der Lücken dieser Reihe wird also durch δ ausgefüllt.

Vervollständigen wir nun Kokscharow's Tabellen (Bd. III, S. 297 bis 307) in Betreff des Flächenpaars (der positiven Hemipyramide) δ, indem wir bezeichnen,

die Neigung der Fläche δ zur	Symmetrie-Ebene	mit X
» » » »	Axenebene bc	» Y
» » » »	Basis (Axenebene ab)	» Z
» » » schiefen Kante $\frac{\delta}{\delta}$ zur	Verticalaxe	» μ
» » » » »	Axe a	» ν

1) In den obigen Formeln bezeichnet a die Längs-, b die Quer-, c die Verticalaxe, gemäfs der Axen-Benennung des Begründers der Zonenlehre. Leider hat v. Kokscharow die Buchstaben vertauscht. Die dem monoklinen Octaëder (gebildet durch die Flächenpaare n und d) zu Grunde gelegten Axen verhalten sich nach Kokscharow's Messungen.

$$a : b : c = 1 : 0{,}63262 : 1{,}14234$$
$$1{,}58073 : 1 : 1{,}80573$$
$$\gamma \text{ (Winkel der Axen } a \text{ und } c\text{, vorne)} = 64^{\circ}\ 36'\ 0''.$$

2) Nach den Berechnungen v. Kokscharow's.

die Neigung der Verticalaxe zur Kante, welche δ mit der Axenebene ac bildet mit ϱ

» » » Axe a zur Kante, welche δ mit der Axenebene bc bildet mit σ

so ergiebt sich nach Kokscharow's Fundamental-Winkeln

$$X = 10^\circ\,0'\,18'', \quad Y = 83^\circ\,49'\,11'', \quad Z = 85^\circ\,35'\,43''$$
$$\mu = 51^\circ\,42', \quad \nu = 63^\circ\,42', \quad \varrho = 7^\circ\,52'\,57'', \quad \sigma = 8^\circ\,59'\,14''.$$

Das Flächenpaar ζ gehört in die Diagonalzone einer bisher noch nicht aufgefundenen Schiefendfläche, es kann bestimmt werden durch die beiden Zonen:

q	:	T
$(\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}b : c)$		$(a : \infty b : \infty c)$
$+2P$		$\infty P \infty$

r	:	u	:	d	:	k
$(a' : c : \infty b)$		$(a : 2b' : \infty c)$		$(a : b' : c)$		$(2b' : c : \infty a)$
$+P\infty$		$\infty P2$		$-P$		$\frac{1}{2}P\infty$

Für ζ ist aufserdem erwähnenswerth die Zone:

f	:	z	:	y
$(\frac{1}{3}a' : c : \infty b)$		$(a : b' : \infty c)$		$(\frac{1}{2}a' : b' : c)$
$+3P\infty$		∞P		$+2P2$

Für ζ berechnet sich:

$$X = 58^\circ\,40'\,22'', \quad Y = 32^\circ\,39'\,0{,}5'', \quad Z = 103^\circ\,21'\,27''$$
$$\mu = 9^\circ\,42'\,11'', \quad \nu = 105^\circ\,41'\,49'', \quad \varrho = 15^\circ\,28'\,28''$$
$$\sigma = 57^\circ\,41'\,44'',$$

Beide neue Flächenpaare gehören der hinteren Seite des Epidots an, — sind positive Hemipyramiden —, deren Zahl nun 19 beträgt, während Flächenpaare der vordern Seite — negative Hemipyramiden — nur 8 bekannt sind.

Es wurden folgende Neigungen

	gemessen	berechnet
$\delta : n$	$= 154^\circ\,55'$	$154^\circ\,47'\,44''$
$\delta : T$	$= 96^\circ\,20'$	$96^\circ\,10'\,49''$
$\delta : M$	$= 94^\circ\,10'$	$94^\circ\,24'\,17''$
$\zeta : T$	$= 147^\circ\,25'$	$147^\circ\,20'\,0{,}5''$
$\zeta : M$	$= 103^\circ\,30'$	$103^\circ\,21'\,27''$

Die Beschaffenheit der Flächen δ und ζ machte ganz genaue Messungen unmöglich.

Da in der Krystallographie Nichts so sehr Bedürfnifs ist als Uebereinstimmung in der Wahl der Axen und in der krystallographischen Sprache, so habe ich geglaubt Kokscharow's Axenwahl beibehalten zu müssen, zumal da sie den Vorzug einfacher Flächenzeichen gewährt. Doch darf nicht unerwähnt bleiben, dafs jenes Forschers genaue Messungen sich auf nahe rechtwinkliche Axen beziehen lassen, nämlich

$$a : b : c = 1{,}42793 : 1 : 0{,}22572.$$

Die Abweichung vom rechten Winkel beträgt nur 0° 2' 7", und es liegt der stumpfe Axenwinkel oben auf der Seite von *M*. Für diese Axen werden die Zeichen der neuen Flächen

$$\delta = \tfrac{1}{3}a' : \tfrac{1}{7}b : c$$
$$\zeta = \tfrac{1}{3}a' : \tfrac{1}{16}b : c\ ^{1}).$$

Der Epidot-Krystalle aus dem Zillerthale wurde zuerst Erwähnung gethan durch Liebener und Vorhauser in ihren »Mineralien Tyrols«, gemäfs deren Angabe die Epidote sich auf Klüften im Chloritschiefer am Rothenkopf und Schwarzenstein finden.

V. Zepharovich in seiner erwähnten Abhandlung führt am Zillerthaler Epidot folgende Flächen auf:

$M = (c : \infty a : \infty b)$, $0P$; $\quad r = (a' : c : \infty b)$, $+P\infty$;
$e = (a : c : \infty b)$, $-P\infty$; $\quad l = (\tfrac{1}{2}a : c : \infty b)$, $+2P\infty$;
$f = (\tfrac{1}{3}a' : c : \infty b)$, $+3P\infty$; $\quad s = (\tfrac{3}{2}a' : c : \infty b)$, $+\tfrac{3}{2}P\infty$;
$i = (2a' : c : \infty b)$, $+\tfrac{1}{2}P\infty$; $\quad T = (a : \infty b : \infty c)$, $\infty P\infty$;
$n = (a' : b : c)$, $+P$; $\quad q = (a' : \tfrac{1}{2}b : c)$, $+2P$;
$d = (a : b : c)$, $-P$; $\quad o = (b : c : \infty a)$, $(P\infty)$;
$z = (a : b : \infty c)$, ∞P. [2])

1) Auf die obigen rechtwinkligen Axen bezogen, ergeben sich folgende Zeichen:

$M = (\tfrac{1}{3}a : c : \infty b)$, $\quad r = (\tfrac{1}{2}a' : c : \infty b)$, $\quad e = (\tfrac{1}{11}a : c : \infty b)$,
$l = (\tfrac{1}{13}a' : c : \infty b)$, $\quad z = (a : b : \infty c)$, $\quad u = (\tfrac{1}{7}a : b : \infty c)$,
$o = (\tfrac{1}{3}a : \tfrac{1}{8}b : c)$, $\quad k = (\tfrac{1}{3}a : \tfrac{1}{4}b : c)$, $\quad n = (\tfrac{1}{2}a' : \tfrac{1}{3}b : c)$,
$d = (\tfrac{1}{11}a : \tfrac{1}{8}b : c)$, $\quad q = (\tfrac{1}{13}a' : \tfrac{1}{16}b : c)$.

2) Zepharovich (l. c. S 488) erwähnt auch eines Krystalls mit ein-

Aufser diesen und den beiden neuen Flächen δ und ζ beobachtete ich an den Zillerthaler Krystallen:

$P = (b : \infty a : \infty c)$, $(\infty P \infty)$; $u = (a : 2b : \infty c)$, $\infty P2$;

$k = (2b : c : \infty c)$, $(\frac{1}{2} P \infty)$; $b = (\frac{3}{2} a' : b : c)$, $+ (P\frac{3}{2})$;

endlich $(a' : \frac{1}{3} b : c) + (5P5)$

welche Flächen indefs hier stets nur von geringer Breiten-Ausdehnung sind.

Die Fig. 5*a* Taf. IV [1]) zeigt den Krystall mit den neuen Flächen in schiefer, die Fig. 5*b* Taf. IV in gerader Projection auf die Horizontalebene, Ebene senkrecht zur Axe *c*. Die Figuren sind insofern ideal, als ich die Flächen δ und ζ nur an einem Zwillingskrystall auftreten sah (einfache Krystalle scheinen im Zillerthal selten zu seyn). Auch fügte ich der Zeichnung die Flächen *k*, *d*, *u* hinzu, welche an diesem Krystalle nicht erschienen, damit bei Betrachtung der Figuren die Flächen sogleich in ihrer schönen Zonenverbindung ins Auge fallen. Die Epidotzwillinge vom Zillerthale sind theils nach der gewöhnlichen Weise gebildet, theils von einer eigenthümlichen Ausbildung, welche, soweit mir bekannt, an keinem andern Orte bisher beobachtet wurde. Es sind Durchkreuzungszwillinge (von deren Beschaffenheit die Fig. 6 Taf. IV eine Anschauung giebt), deren Individuen sich begränzen, nicht nur mit der Zwillingsebene, parallel *T*, sondern auch mit einer Ebene, senkrecht zur Axe *c* [2]).

geschobenen Zwillingslamellen — Zwillingsebene *T* —, den Fig. 5 Taf. II darstellen soll, und fügt hinzu: »an dem Krystalle Fig. 6 sind zwei gleich ausgebildete *Individuen* in paralleler Stellung mit den Pinakoïdflächen (1 0 1) [*M*] verwachsen. Man könnte glauben, dafs hier von einer Zwillingsbildung — parallel *M* — die Rede sey. So weit man indefs aus der Figur schliefsen kann, ist es nur eine Unterbrechung im Wachsthum. Krystall-Hälften in gleicher Stellung darf man nicht Individuen nennen.«

1) Die perspectivischen Zeichnungen des Epidots Fig. 5*a* und 6 sind so dargestellt, dafs die Axe *b* der Krystalle ungefähr auf den Beschauer zu gerichtet ist. Wählt man hier die gewöhnliche Stellung (*a* nach vorne), so verkürzen sich die Endigungsflächen zu sehr und werden undeutlich.

2) Der Beantwortung werth ist die Frage, ob diese letztere Verwachsungsebene eine krystallographisch mögliche Ebene ist? Auf das fast genau rechtwinklige Axensystem bezogen, würde sie als basische Endfläche be-

An den Krystallen sind allerdings die Verwachsungsebenen nicht so regelmäfsig wie die Figur sie zeigt, vielmehr zufälligen Unregelmäfsigkeiten unterworfen. Die Gränzebene parallel *T* ist zwar gewöhnlich ebenflächig, schneidet indefs nicht sowohl die schmale Längsfläche sondern die Prismenfläche *z*. Die der andern Gränzebene entsprechende Linie erscheint gewöhnlich mehrfach geknickt. Bemerkenswerth an diesen Zwillingen ist eine stark gestreifte daher nicht mefsbare Fläche zwischen *n* und *o*, welche zu beiden Seiten der Zwillingsebene, also an beiden Individuen fast in dieselbe Ebene fällt. Diese Fläche, welche leicht die Täuschung bereiten könnte, dafs wir es hier mit einem in monoklinen Systemen so ungewöhnlichen Längsprisma zu thun hätten, ist indefs keine echte Krystallfläche, sondern entsteht durch ein Alterniren der Flächen *n* und *b*. Die Kreuzzwillinge des Epidots zeigen nicht immer die durch das Begegnen der Flächen $l\ \underline{l}$ gebildete einspringende Kante. Zuweilen stofsen die Individuen mit der Querfläche zusammen, die Gränze verläuft dann als eine fast unsichtbare Linie auf derselben. Verschwinden gleichzeitig die Furchen $n\ \underline{n}$, so entsteht eine Form, welche in ihrer äufseren Umgränzung sich vollkommen dem rhombischen Systeme anschliefst, und zwar gleichermafsen an beiden Enden des Krystalls.

Die Flächen des verticalen Prismas *z* der Zillerthaler Epidote sind stets sehr glänzend, entweder eben oder gestreift. Diese Streifung geht parallel der Kante $\frac{z}{M}$. Wenn die Flächen *z* der Kreuzzwillinge getreift sind, so tragen sie demgemäfs eine doppelte Zeichnung, deren Linien unter dem Winkel 42° 30′ zusammenstofsen. Die Längsfläche *P*

trachtet werden können ($c : \infty a : \infty b$). Auf das von uns angenommene Axensystem bezogen, liefert sie keine einfachen Axenschnitte. Am nächsten käme ihr eine Fläche ($\frac{1}{2}a' : c \infty b$), welche mit der vordern Querfläche *T* den Winkel 90° 48′ bilden würde. Es ist leicht einzusehen, dafs unter Annahme rechtwinkliger Axen rationale Axenschnitte geben, alle jene der Axe *b* parallelen Flächen, welche senkrecht stehen auf den wirklich auftretenden Flächen der verticalen Zone.

ist gestreift parallel dem Durchschnitt mit *n*. Wenn die verticale Gränzebene der Kreuzzwillinge über die Mitte der Längsfläche herabläuft, so erscheint die letztere durch die Streifung in vier Felder getheilt (s. Fig. 7 Taf. IV), deren Linien unter Winkeln von 103° 24′ und 76° 36′ sich begegnen. Die Fläche *q* ist gewöhnlich stark gestreift parallel der Kante mit *z*. Von den Flächen der verticalen Zone ist am ebensten *M*, alle anderen sind mehr oder weniger getreift

Prof. Beer hatte auf meine Bitte die Güte, den Trichroïsmus dieses Zillerthaler Epidots zu bestimmen. Es ergab sich zunächst, dafs die drei Axen der optischen Elasticität parallel gehen der Zonenaxe $z:z$ der Zonenaxe $T:M$, und dem Perpendikel auf T, d. h. dafs dieselben zusammenfallen mit den oben erwähnten fast rechtwinkligen Axen. Liegt hierin nicht eine besondere Stütze für die Wahl der rechtwinkligen Axen? Es bezeichne α die erste Mittellinie der optischen Axen $\left(\text{parallel der Kante } \frac{z}{z}\right)$, β die zweite Mittellinie (senkrecht zu T), γ die Normale der optischen Axen $\left(\text{parallel der Kante } \frac{M}{r}\right)$. An einem Zwillingskrystall (welcher in der Richtung von α 0,8 Centim., von β 0,5, von γ 0,9 mifst) erscheint das Licht, dessen

Strahl und Schwingungen senkrecht zu α	Gelblichgrün
» » » » » β	Dunkelhoniggelb
» » » » » γ	Hellhoniggelb.

Blickt man durch den Krystall in der Richtung von γ (wobei also α und β sich combiniren, so erscheint derselbe

	honiggelb mit einem Stich in's Grüne
in der Richtung von β (α und γ)	honiggelb mit einem Stich in's Grüne
» » » » α (β und γ)	dunkelhoniggelb.

5. Neue Flächen am Tesseralkies. (Hartkobalterz oder Skutterudit.)

In der *Mineralogy* von Philipps-Miller (1852) finden sich beim Tesseralkies folgende Formen aufgeführt:

Octaëder, Würfel, Granatoëder, Pyramidenoctaëder ($a:a:2a$). Andere Flächen scheinen bisher nicht beobachtet worden zu seyn. Die Sammlung des Herrn Dr. Krantz besitzt eine Anzahl durch ihren Flächenreichthum ausgezeichneter Tesseralkieskrystalle. Ich fand an denselben theils durch Beobachtung des Kantenparallelismus, theils durch Messungen, aufser dem Octaëder, Würfel und Granatoctaëder noch folgende Formen:

Leucitoëder ($a:2a:2a$), Pyramidenoctaëder ($a:a:\frac{3}{2}a$), Pyramidenwürfel ($a:3a:\infty a$), Hexakisoctaëder ($a:\frac{3}{2}a:2a$). So erscheinen also alle sieben regulären Formen an diesem Minerale, ja an einem Krystalle treten sie zusammen auf. Immer herrscht das Octaëder, dann folgt in der Flächenausdehnung das Granatoëder und Leucitoëder. Die Krystalle sind zuweilen auffallend verzerrt, wodurch die Flächen jener sieben Formen sehr unsymmetrisch ausgebildet erscheinen und nicht ganz leicht aufzufassen sind.

Mit den zinnweifsen Krystallen des Tesseralkieses sind zuweilen röthlich silberweifse Krystalle von Glanzkobalt verwachsen, doch nicht nach bestimmtem Gesetze. Wo Glanzkobalt und Tesseralkies an einander gränzen, scheint sich stets der letztere um den ersteren krystallisirt zu haben. Die Flächen des Tesseralkieses tragen zuweilen Vertiefungen, welche von halbeingesenkt gewesenen Glanzkobaltkrystallchen herzurühren scheinen. Ein Stück der Krantz'schen Sammlung lehrt das Vorkommen dieser von Skutterud herrührenden Tesseralkieskrystalle: sie sind mit Titanit in einem Hornblendegestein, welches Gänge im Gneifs bildet, eingewachsen.

1) Die Flächen des Pyramidenoctaëders pflegen sehr schmal und zur Messung ungeeignet zu seyn. An einem Krystalle jedoch konnte ich die Neigung einer Oktaëderfläche zur anliegenden Pyramidenoktaëderfläche annähernd messen $169\frac{1}{2}$ bis $170\frac{1}{2}$. Für das Pyramidenoctaëder ($a:a:\frac{3}{2}a$) beträgt der gemessene Winkel 169° 58', so dafs kein Zweifel in Betreff der richtigen Bestimmung obiger Form stattfindet. Da es nun nicht wahrscheinlich dafs an Krystallen desselben Fundortes bald ($a:a:2a$), bald ($a:a:\frac{3}{2}a$) vorkommt, so vermuthe ich, dafs Miller's Angabe in Betreff der Form ($a:a:2a$) auf einem Versehen beruht.

6. Eine ungewöhnliche Form des Anatas.

Auf einem Stücke feinschuppigen Talkschiefers, welches ich im Jahre 1861 in Tavetsch erhielt, finden sich in Begleitung von kleinen Quarzkrystallen und Chlorit, auf diesen Mineralien aufgewachsen, gelbe demantglänzende Octaëder, deren Gröfse $\frac{1}{2}$ Linie kaum übersteigt. Bei dieser unbedeutenden Gröfse scheinen die Krystalle in ihren Kantenwinkeln sich dem regulären Octaëder zu nähern. Eine feine Streifung, welche parallel den Mittelkanten die Flächen bedeckt, beweist indefs, dafs die Form nicht regulär ist, und erinnert an Anatas, was in der That durch die genauere Untersuchung bestätigt wird. Ich mafs zwei Endkantenwinkel eines der Krystalle = 112° 49 und 112° 47.

Diefs Resultat führt genau auf das zweite stumpfe Octaëder (erster Ordnung) — $(a:a:\frac{1}{2}c)$ des Anatas. Für diese Form ergiebt sich unter Annahme des von Miller für die Anatas-Grundform angegebenen Endkantenwinkels 97° 51′ — welcher mit Dauber's Messungen vollkommen übereinstimmt —

die Endkante	= 112° 49′
die Mittelkante	= 102 50
Neigung der Flächen gegen die Axe c	= 38 31 [1]).

Das an unsern gelben Anatasen allein auftretende Octaëder findet sich nicht unter den sieben Octaëdern, welche Miller beim Anatas aufführt, wohl aber wies der der Wissenschaft zu früh entrissene Dauber [2]) an hyacinthrothen Krystallen von Tremadoc in Wales — »in deren Begleitung Albit und Quarz, aber nicht der von demselben Fundort bekannte Brokit sich findet« — das Octaëder $(a:a:\frac{1}{7}c)$ in Combination mit dem Octaëder anderer Ordnung $(a:\infty a:\frac{1}{7}c)$ nach. Die starke horizontale Streifung der Flächen $(a:a:\frac{1}{2}c)$ gestatteten Dauber nur eine un-

1) Bei Miller, Mineralogie S. 229, steht irriger Weise xc 39° 38′ statt 39° 57′ (für das Complement der Neigung zur Endfläche der Octaëderfläche $(a:a:\frac{1}{2}c)$.

2) Pogg Ann. Bd. XCIV S. 407.

vollkommne, mit dem berechneten Winkel wenig übereinstimmende Messung. Die beschriebenen Krystalle, welche fast auf der Höhe des Brunni-Passes zwischen Dissentis und dem Maderaner Thal sich gefunden haben, weichen in Bezug auf Form und Farbe auffallend ab von denjenigen Anatasen, welche sich an zahlreichen Orten der Umgebung (Maderanerthal, Cavradi, Sta Brigitta bei Ruéras, Surrhein bei Sedrun, Felsschlucht des Mittelrheins, Scopi) finden. An den Anatasen dieser Orte herrscht fast stets die Grundform, die Endecke meist schwach abgestumpft (selten stark, so dafs die Krystalle tafelförmig werden). Wenn andere Octaëder hinzutreten, so sind es $(a:a:\frac{1}{3}c)$ und $(a:\infty a:c)$ — letzteres sehr selten. Die Farbe ist schwarz, hyacinthroth oder tiefblau durchscheinend.

Wiser, in einer Notiz über den so seltenen Zircon, vom St. Gotthardt (Jahrb. v. Leonh. u. Bronn. 1842, 218), bemerkt, dafs das zuerst von Lardy für Zircon gehaltene Mineral vom »St. Gotthardt« nicht Zircon, sondern nach seinem Dafürhalten Anatas sey. Wohl unzweifelhaft nahm Lardy den bräunlichgelben Anatas im zweiten stumpfen Octaëder für Zircon.

VI. *Ueber das selensaure Nickeloxydul mit fünf Atomen Wasser; von Dr. G. vom Rath.*

Im Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt stellte Hr. Sell Krystalle von selensaurem Nickeloxydul dar, indem er kohlensaures Nickeloxydul in Selensäure auflöste und diese Lösung mehrere Monate stehen liefs. Die bis vier Linien grofsen schön blauen Krystalle erinnerten in ihrer Form durchaus an die isomorphe Reihe der schwefelsauren Doppelsalze mit 6 At. Wasser, entsprechend der Formel $\dot{K}\ddot{S}+\dot{R}\ddot{S}+6\dot{H}$, in welcher Kali durch Ammoniakhydrat, die Basis R durch

Kupferoxydul, Nickeloxydul, Magnesia, Zinkoxyd, Manganoxydul, Cadmiumoxyd vertreten werden kann. Die unerwartete Aehnlichkeit der Krystalle forderte zu genauer Analyse derselben auf, welche unter Landolt's Leitung durch Hrn. Desinger ausgeführt wurde. Ersterer hatte die Güte das Resultat der Analyse in folgenden Worten mir mitzutheilen:

» *Wasserbestimmung.* 0,584 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 150° 0,169 Grm. = 28,94 Proc.

Nickelbestimmung. Der obige Rückstand wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und zur Reduction der Selensäure zu seleniger Säure längere Zeit erwärmt. Hierauf wurde die selenige Säure durch schweflige Säure reducirt, und die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit im Platintiegel eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, er wog 0,129, nach dem Behandeln mit Wasser 0,126 Grm. Das metallische Nickel verwandelte man durch Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen in Nickeloxydul, dessen Gewicht 0,142 Grm. betrug = 25,77 Proc.

Selensäurebestimmung. 0,122 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Baryt. Es halten 0,1135 Grm. selensauren Baryt = 42,27 Proc.

$\dot{N}i\ddot{S}e + 5\dot{H}$[1])

		gefunden	berechnet
$\dot{N}i$	37,5	— 25,65 Proc.	25,77 Proc.
$\ddot{S}e$	63,7	— 43,57 »	42,27 »
$5\dot{H}$	45,0	— 30,78 »	28,94 »
	146,2	100,00	96,98 » [2])«

1) Die Formel $\dot{N}i\ddot{S}e + 6\dot{H}$ würde folgende Zusammensetzung ergeben:

$\dot{N}i$	37,5	— 24,16
$\ddot{S}e$	63,7	— 41,04
$6\dot{H}$	54,0	— 34,80
	155,2	100.

2) Der Verlust trifft nach Landolt's Angabe theils auf das Wasser, theils auf die Selensäure; letzteres wegen der nicht völligen Unlöslichkeit des selensauren Baryts.

Krystallsystem, monoklin (zwei- und eingliedrig), siehe Fig. 8 Taf. IV.

Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}72042 : 1 : 0{,}20234.$$

Die Axe a neigt sich nach hinten abwärts, so dafs der Winkel der Axen a und c vorne eben beträgt $89° 8\frac{1}{4}'$.

Auf diese nahe rechtwinkligen Axen bezogen, erhalten die Flächen folgende Formeln:

$$T = (a : b : \infty c)$$
$$P = (a : c : \infty b)$$
$$x = (\tfrac{1}{4}a' : c : \infty b)$$
$$n = (a : \tfrac{2}{5}b : c)$$

Einfacher werden die Flächenformeln, wenn man folgendes Axensystem zu Grunde legt:

$$a : b : c = 0{,}74538 : 1 : 0{,}50604.$$

Die Axen a und c bilden vorne oben den Winkel $104° 53'$.

$$T = (a : b : \infty c)$$
$$P = (c : \infty a : \infty b)$$
$$x = (\tfrac{1}{2}a : c : \infty b)$$
$$n = (b : c : \infty a).$$

Das Krystallsystem wurde ermittelt aus dem Mittel mehrerer genauer Messungen der Kanten.

$T : T$ (vorne)	$= 108° 28'$
P : rechtes T / P : linkes T	$= 102\ 2$
$P : x$	$= 116\ 25$

Kantenwinkel	berechnet	gefunden
$P : n$	$= 153° 56\frac{1}{2}'$	$154° —$
$n : n$ (über P)	$= 127\ 53$	$128\ 1'$
$x : n$	$= 113\ 33\frac{1}{2}$	$113\ 36$
$x : T$	$= 127\ 33\frac{1}{2}$	$127\ 35$
n : vord. rechtes T	$= 116\ 21\frac{1}{2}$	$116\ 24$
n : hint. rechtes T	$= 93\ 59$	$93\ 53$

Die mir vorliegenden Krystalle zeigen ein auffallend unregelmäfsiges Auftreten der Flächen des schiefen Prismas n;

einige [illegible]zen *n* oben und unten nur an der rechten Kante [illegible]ndere nur an der linken Kante. Schon wähnte ich eine der Hemimophie des Zuckers ähnliche Erscheinung [illegible] haben. Doch lehrte die Vergleichung mehrerer [illegible]afs das nicht vollzählige Auftreten der Flächen *n* [illegible], dieselben häufig auch vollzählig erscheinen, wie [illegible] Taf. IV lehrt. Die Krystalle sind deutlich spaltbar parallel *P*. Es geht [illegible]igem hervor, dafs das selensaure Nickeloxydul mit 6 Ḣ isomorph ist den schwefelsauren Doppelsalzen mit 6 Ḣ, aus deren Reihe durch Murmann und [illegible]r zu [illegible]er. d. math.-naturw. Kl. d. [illegible] bis 172) dreizehn Verbin[illegible]r Nickelsalz stimmt in Bezug auf die Kantenwinkel a[illegible]ächsten überein mit dem schwefelsauren Magnesiakali ($\dot{K}\ddot{S} + \dot{Mg}\ddot{S}$) + 6 Ḣ. Es scheint hier einer jener merkwürdigen, dem Gesetze der Isomorphie widersprechenden, Fälle vorzuliegen: dafs *unähnlich zusammengesetzte Körper ähnliche Form besitzen.*

Das selensaure Nickeloxydul mit 6 At. Wasser wurde in neuster Zeit durch K. von Hauer (Sitz. d. Kais. Akad. d. Wiss. math.-naturw. Kl. Bd. 39 S. 304) untersucht. Es krystallisirt, wie schon Mitscherlich (Pogg. Ann. Bd. 12 S. 144) gelehrt, in quadratischen Octaëdern (s. Rammelsberg, Krystallogr. Chemie S. 111). Auch wies Hauer die Isomorphie des selensauren Nickeloxydulkali + 6 Ḣ mit den analog zusammengesetzten schwefelsauren Salzen nach.

VII. *Ueber ein neues Verfahren Farbstoffe in ihren Gemischen zu erkennen;*

von Dr. F. Goppelsröder,

Privatdocenten an d. Univ. zu Basel u. öffentl. Chemiker daselbst.

Vor einiger Zeit hielt Schönbein in der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel einen Vortrag über das Wanderungsvermögen verschiedenartiger Substanzen im Filtrirpapier. Ich thue hier, falls Schönbein's Versuche noch nicht allgemein bekannt seyn sollten, zweier derselben Erwähnung, welche als die Fundamentalversuche meiner begonnenen Arbeit zu betrachten sind.

1) Taucht man einen Streifen Filtrirpapier einige Linien weit in blaue Lackmustinctur ein, so saugt das Papier in kurzer Zeit sowohl blauen Lackmusfarbstoff als auch Wasser in sich auf, und zwar steigt der blaue Farbstoff mit eben derselben Leichtigkeit in dem Filtrirpapier wie das Wasser, worin er gelöst ist, empor. Ein gröfseres Stück des unteren Theils des Filtrirpapiers erscheint mit blauer Farbstofflösung benetzt.

2) Taucht man aber das Filtrirpapier in durch Schwefelsäure rothgefärbte Lackmuslösung ebenfalls einige Linien weit ein, so bemerkt man nach einiger Zeit auf dem Papier nicht nur eine rothe Schicht, sondern drei Schichten, und zwar: eine oberste, worin reines Wasser, eine zweite mittlere Schicht, welche verdünnte Schwefelsäure, und eine dritte, welche rothen Lackmusfarbstoff enthält. Es ging demnach eine theilweise Trennung der verschiedenartigen Bestandtheile der Farbstofflösung vor sich in Folge des verschieden grofsen Wanderungsvermögens des Wassers, der Schwefelsäure und des rothen Lackmusstoffes in dem porösen Medium des Filtrirpapieres. Das Wasser ist mit einem gröfseren Wanderungsvermögen als die Schwefelsäure, diese aber mit einem gröfseren Wanderungsvermögen als der rothe Lackmusfarbstoff begabt. Der blaue Lackmus-

farbstoff ist mit einem eben so grofsen Wanderungsvermögen wie das Wasser begabt.

Diese und noch eine Reihe anderer Versuche Schönbein's beweisen auf das deutlichste, welches ungleich grofses Wanderungsvermögen in porösen Medien die verschiedenen Körper zeigen, und müssen Jedermann zu der festen Ueberzeugung leiten, dafs auf dem angebahnten Versuchsfelde noch ein reicher Schatz interessanter Thatsachen zu finden sey. Ich, meines Theils, wurde sogleich von der Ansicht beseelt, dafs wir es hier in nicht ferner Zeit mit einer Art von Analyse zu thun haben würden. So habe ich mit Schönbein's Einverständnifs seit kurzer Zeit begonnen, das Verhalten der Farbstoffe nach dieser Richtung zu studiren, und wünsche hier bereits das Resultat einiger gewifs nicht uninteressanter Versuche mitzutheilen.

Unter denjenigen Stoffen, welche ich bis dahin untersucht habe, zeichnet sich ganz besonders die Pikrinsäure aus; sie wandert in dem Filtrirpapier mit der gröfsten Leichtigkeit. Dieses Vermögen giebt uns das Mittel an die Hand, die Pikrinsäure überall in ihren Mischungen mit anderen Farbstoffen, die nicht so schnell wie sie wandern, zu erkennen.

Mischt man eine wässerige Lösung der Pikrinsäure mit einer solchen des ebenfalls gelben Curcumafarbstoffes zusammen, so kann man durch jenes einfache Mittel, durch das Eintauchen eines Streifens Filtrirpapier in die Lösung beider Farbstoffe diese neben einander erkennen. Man erhält auf dem Filtrirpapier drei Schichten oder Zonen: eine oberste ganz schmale Zone, welche blofs Wasser enthält, eine grofse mittlere Zone, welche die Farbe der Pikrinsäure trägt, und eine dritte unterste, von curcumagelbem Ansehen. Schon durch das blofse Ansehen des Papierstreifens läfst sich genügend erkennen, dafs hier beide Farbstoffe zum gröfsten Theil von einander getrennt worden sind; um sich aber noch vollends zu überzeugen, braucht man den Streifen blofs in verdünnte Kalilauge einzutauchen; es verschwindet

darin die Pikrinsäureschicht, während sich die Curcumaschicht braun färbt.

Natürlich scheiden sich die Pikrinsäure und der Curcumafarbstoff, oder überhaupt die Farbstoffe, nicht vollkommen von einander ab; es sind in den unteren Schichten immer geringe Mengen derjenigen Farbstoffe, welche weiteres Wandern enthalten. Falls wir zum Beispiel vier Schichten *a*, *b*, *c*, *d* beobachten, so sind in der Schicht *d* auch alle diejenigen Stoffe, welche bis nach *c*, *b*, *a* wandern, enthalten, aber allerdings nur in kleiner Menge. Man sieht dieses sehr ein, wie man die bei letzterem Versuche erhaltene unterste curcumagelbe Schicht für sich allein mit Weingeist behandelt. Sie löst sich darin mit gelber Farbe auf, und taucht man dann in die weingeistige Lösung ein Filtrirpapier einige Linien weit hinein, so bemerkt man bald drei Schichten. Die oberste Schicht erhält nur Weingeist und die unterste Schicht Curcumafarbstoff; die mittlere Schicht ist nur einige Linien breit und nur höchst schwach durch Pikrinsäure gelb gefärbt. Als Pikrinsäure giebt sie sich zu erkennen, indem sie durch Eintauchen in eine Ammoniakatmosphäre nicht braun, durch schwache alkalische Lösungen aber abgelöst wird.

Ein zweiter Versuch mit Pikrinsäure ist folgender: Mischt man eine wässerige Lösung derselben mit der intensiv blaugefärbten Lösung des Indigos in Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine schöne grüne Flüssigkeit. Taucht man in diese Flüssigkeit Fliefspapier ein, so erhält man je nachdem vier oder drei Schichten. Vier Schichten erhält man, wenn man solche Mengen von Pikrinsäure und Indigschwefelsäure zusammengemischt hat, dafs die Flüssigkeit eine reine grüne Farbe von weder vorherrschendem blauem noch gelbem Tone besitzt. Es bildet sich eine unterste grofse grünliche Schicht, dann darüber eine viel kleinere von rein gelber Farbe, alsdann eine dritte, worin sich verdünnte Schwefelsäure (leicht nachweisbar durch einen darauf fallenden Tropfen blauer Lackmustinctur) befindet; die vierte und oberste Schicht enthält nur reines Wasser. Hat man

hingegen wenig Pikrinsäurelösung mit viel Indigschwefelsäurelösung zusammengemischt, so erhält man nur drei Schichten: eine untere Schicht von stark blaugrüner Farbe und von ziemlicher Ausdehnung, eine mittlere Schicht, von rein gelber Farbe und eine dritte Schicht, worin verdünnte Schwefelsäure sich befindet. Dadurch, dafs in dem bei letzterem Versuche angewandten blaugrünen Gemische das Verhältnifs der Schwefelsäure zum Wasser gröfser war als bei dem ersten Versuche, trennte sich die bedeutende Menge Schwefelsäure viel weniger gern von dem Wasser ab.

Ein weiterer Beweis dafür, dafs die Pikrinsäure neben anderen selbst sehr intensiv gefärbten Substanzen auf die besprochene Weise nachweisbar ist, finden wir in den folgenden Versuchen: Ein Gemisch von Murexid- und Pikrinsäurelösung läfst sich auf die leichteste Weise als solches erkennen. Enthält die Lösung des Gemisches nur sehr wenig Pikrinsäure im Verhältnifs zum Murexid, so erscheint eine grofse unterste purpurrothe und eine kleine mittlere gelbe Schicht; über dieser Pikrinsäureschicht steht wiederum eine farblose Schicht, welche nur Wasser enthält.

Bei Anwendung aber eines Gemisches, worin wenig Murexyd und sehr viel Pikrinsäure enthalten ist, erhält man zwar wiederum drei Schichten: die Pikrinsäureschicht ist jedoch etwas gröfser als bei vorigem Versuche, und die untere grofse Schicht trägt nicht mehr eine purpurrothe, sondern eine stark gelbröthliche Farbe.

Wie in einem Gemische mit Murexid läfst sich die Pikrinsäure auch in ihrem Gemische mit Fuchsin erkennen. So wie das Fuchsin aus dem Anilin gewonnen wird, gleicht es, wie bekannt, einem harzartigen Körper und löst sich in gewissen Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe auf. Seine Lösung zeigt aber in mancher Hinsicht lange nicht so ausgezeichnete Eigenschaften wie diejenigen sind, welche der Lösung des krystallisirten Fuchsins zukommen. Abgesehen davon, dafs das rothe Fuchsin neben dem eigentlichen rosarothen Farbstoffe noch harzige Substanzen enthält, während das krystallisirte Fuchsin nur aus chemisch reinem rosen-

rothem Farbstoffe besteht, zeigt sich dem Färber bei der Benutzung beider noch der wesentliche Unterschied, dafs das rothe Fuchsin lange nicht so schöne rein rosenrothe Farbennüancen liefert wie das krystallisirte Fuchsin. Ein jeder Chemiker mufs, im Hinblick auf die Quelle und Darstellungsweise des Fuchsins, zu der Idee gelangt seyn, dafs sich bei seiner Darstellung noch andere Farbstoffe mitbilden, welche hernach die mit dem Fuchsin erhaltenen rosenrothen Nüancen zum Theil ihrer Schönheit berauben; ist es doch bereits gelungen aus ein und demselben Materiale, dem Steinkohlentheer, ja aus ein und demselben Bestandtheile desselben, dem Anilin, einen rosenrothen, violetten, blauen, gelben, grünen und braunen Farbstoff durch verwandte Processe darzustellen.

Am meisten unterscheidet sich die rosenrothe Farbe des gewöhnlichen harzartigen Fuchsins von derjenigen des krystallisirten Fuchsins durch einen etwas gelblichen Ton, welchen man nothwendig von der Gegenwart eines gelben Farbstoffes herleiten mufs. Der einzige gelbe Farbstoff aber, der bis dahin aus dem Steinkohlentheer dargestellt wurde, ist die Pikrinsäure. Dafs diese sich bei der Darstellung des Fuchsins mitbilden kann, wird keinem Chemiker befremden, sobald er weifs, dafs sowohl das Fuchsin als auch die Pikrinsäure Produkte der Oxydation des Anilins sind. Nachgewiesen wurde zwar die Pikrinsäure in dem Fuchsin noch niemals, denn die chemische Trennung der organischen Farbstoffe und namentlich dieser neuen noch weniger studirten, ist mit den allergröfsten Schwierigkeiten verknüpft.

Es läfst sich aber die Pikrinsäure in dem rothen Fuchsin des Handels mittelst der neuen analytischen Methode sehr leicht nachweisen.

Löst man das krystallisirte chemisch reine Fuchsin in Alkohol auf und taucht man ein Filtrirpapier in die alkoholische Lösung einige Linien weit ein, so saugt das Papier mit der gröfsten Schnelligkeit die rothe Flüssigkeit in sich auf. Nach wenigen Minuten erblickt man vier

Schichten; die oberste farblose Schicht des Filtrirpapiers enthält reinen Alkohol, die anderen drei Schichten bestehen aus drei verschieden stark gefärbten reinen fuchsinrothen Nüancen, vom helleren Rosa durch Dunkelrosa hindurch bis zum beinahe schwarz aussehenden Dunkelroth, welches letztere die mittlere Schicht bildet. Löst man aber in der Lösung des krystallisirten chemisch reinen Fuchsins auch nur eine Spur von Pikrinsäure auf, so erhält man mittelst eines Streifens Papier in eben derselben Zeit ein Farbenbild ganz anderen Aussehens. Es bilden sich dreierlei Arten von Schichten: 1) rosenroth und dunkelroth gefärbt, 2) farblose Schichten und 3) eine schmale schön pikringelb gefärbte. Je mehr Pikrinsäure man dem Fuchsin beimischt, desto gröfser wird die gelbe Pikrinsäure- und desto kleiner die blauroth aussehende Fuchsinschicht.

Ganz so wie ein künstliches Gemisch von Pikrinsäure und chemisch reinem Fuchsin verhalten sich nun auch die verschiedenen rohen ordinären Fuchsinsorten des Handels. Löst man dieselben in Alkohol auf und prüft man sie mit einem Filtrirpapier, so bemerkt man, wie dieselben alle zusammen, die einen mehr, die anderen weniger, aufser der rothen Zone noch eine gelbe bilden. Um diese gelbe Zone so recht hervortreten zu lassen und von gehöriger Intensität der Nüance zu erhalten, ist es am besten, wenn man die alkoholischen Fuchsinlösungen sehr concentrirt anwendet, und das Filtrirpapier so lange eingetaucht läfst, bis das Fuchsin sich mit dunkelbraunrother Farbe auf dem Papier abgelagert hat.

Mittelst eines einfachen Verfahrens ist es uns demnach möglich geworden, die Gegenwart eines Körpers zu constatiren, den wir sonst unter den obwaltenden Umständen auf keinem anderen Wege so leicht nachzuweisen im Stande gewesen wären. Der Unterschied aber zwischen dem krystallisirten Fuchsin und dem rohen Fuchsin des Handels ist künftighin nicht nur dahin auszulegen, dafs das rohe Fuchsin aufser dem eigentlichen rosenrothen Farbstoffe noch harzartige, theerartige Substanzen, sondern auch noch einen

gelben Farbstoff (Pikrinsäure) enthält. Fernere Versuche wurden mit dem vor nicht langer Zeit entdeckten und aus dem Steinkohlentheer dargestellten blauen Farbstoffe, dem sogenannten Azulin, angestellt. Wie ich im rothen Fuchsin des Handels einen gelben Farbstoff nachwies, so konnte ich im Azulin einen rosenrothen Farbstoff, wahrscheinlich Fuchsin, nachweisen. Das erhaltene Resultat stimmt vollkommen mit der praktischen Erfahrung der Seidenfärber überein, nach welcher alle mit Azulin gefärbte blaue Seide einen violetten Stich besitzt, welchen wegzubringen die Seidenfärber trotz aller Anstrengungen nur durch die langwierigsten Operationen und auch dann nur theilweise im Stande gewesen sind.

Taucht man in eine alkoholische Lösung des Azulins ein Filtrirpapier ein, so erscheinen bald vier Schichten: eine blaue, eine violette, eine rosenrothe und eine farblose Schicht, welche letztere nur Alkohol enthält. Löst man die rosenrothe Zone für sich in Weingeist auf, so erhält man eine rosenrothe Flüssigkeit, während die beiden blauen Schichten, in Alkohol gelöst, zwei blaue Flüssigkeiten bilden, in welchen sich Seide viel reiner blau färbt als in dem gewöhnlichen Azulin des Handels. Durch diese allerdings unpraktische Methode läfst sich das Azulin reinigen von seinem violetten Stich, namentlich wenn man die Operation einige Male hinter einander wiederholt. Taucht man abwechselnd ein gröfseres Stück Filtrirpapier längere Zeit in eine alkoholische Azulinlösung einige Linien weit ein, und löst man dann die einzelnen Schichten für sich allein in Alkohol auf, um wiederum in die entstandenen Lösungen einzutauchen und die verschiedenen Schichten hernach in Alkohol zu lösen usw., so gelangt man endlich dahin sowohl von der blauen als auch rosenrothen Farbe so viel zu erhalten, dafs man damit kleine Seidensträhnen zu färben im Stande ist. Die auf diese Weise erhaltene rosenrothe Nüance ist rein rosenroth; die blauen Nüancen sind sehr schön blau, ohne violetten Stich.

Ich habe bereits noch eine gröfsere Reihe von Versu-

chen sowohl mit den Lösungen isolirter reiner Farbstoffe als auch mit gemischten Farbstofflösungen angestellt, und ich darf mit Hinblick auf meine Versuche die Ueberzeugung aussprechen, dafs das neue Verfahren, verbunden mit einer passenden Anwendung ausgewählter characteristischer Reactionen auf die, verschiedene Zonen bildenden, Farbstoffe, uns ein Mittel an die Hand geben werde, in manchen Fällen ein rasches Urtheil über die Natur zusammengesetzter Farbstofflösungen zu gewinnen.

Auch in sanitarischer Hinsicht, mit Bezug auf Verfälschungen der Biere mit Pikrinsäure, der Weine mit den verschiedenen Farbstoffen usw. läfst sich ein Nutzen aus dem neuen Verfahren ziehen, wofür ich später mitzutheilende Beweise habe.

Für jetzt begnüge ich mich mit den oben erwähnten Notizen. Ich hoffe aber in kurzer Zeit über das Resultat einer gröfseren Reihe einläfslicherer Versuche, namentlich auch über die einzelnen Vorsichtsmaafsregeln und Umstände des Verfahrens Mittheilung zu machen.

Auf Taf. V sind die Zonen dargestellt, welche die Flüssigkeiten auf dem eingetauchten Theil des Papiers durchwanderten. Alle 14 Versuche sind bei gewöhnlicher Temperatur und, mit Ausnahme von No. 9, während 13 Minuten angestellt.

VIII. *Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose.*

Ueber die Bestimmung des Cyans.

Um in den Cyanverbindungen die mit dem Cyan verbundenen Metalle ihrer Menge nach mit Sicherheit bestimmen zu können, ist es in sehr vielen Fällen nothwendig das Cyan in der Verbindung erst vollständig zu zerstören oder zu verjagen, worauf dann die mit Cyan verbunden gewesenen Metalle nach bekannten Methoden bestimmt werden können.

Diese Zerstörung des Cyans in seinen einfachen und Doppelverbindungen kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden.

Zerstörung des Cyans in dessen Verbindungen durchs Glühen.

Die einfachste Methode das Cyan in seinen Verbindungen zu zerstören ist die, dafs man dieselben beim Zutritt der Luft glüht, wodurch das Cyan oxydirt wird, und die Metalle, mit denen es verbunden war, als Oxyde zurückbleiben. Enthalten die Cyanverbindungen Cyankalium, so verwandelt sich dasselbe in kohlensaures Kali. Es ist indessen oft eine lange und anhaltende Hitze zur gänzlichen Zerstörung des Cyans nothwendig. Mehrere Cyanverbindungen verwandeln sich durch die erste Einwirkung der erhöhten Temperatur in Paracyanverbindungen, welche oft erst durch langes Glühen beim Zutritt der Luft vollständig zersetzt werden. Es wird ferner oft der Platintiegel nicht ganz unbedeutend durch das Rösten der Cyanverbindungen, besonders wenn dieselben Cyankalium enthalten, angegriffen. Daher ist diese Methode nicht eine sehr zweckmäfsige, und kann nur in seltenen Fällen mit Vortheil angewandt werden.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Schwefelsäure.

Auf die zweckmäfsigste Weise zersetzt man die Cyanverbindungen durch concentrirte Schwefelsäure. Werden sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder in einem gröfseren Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die mit wenigem Wasser verdünnt worden, und darin so lange und so stark erhitzt, bis fast alle freie Schwefelsäure verjagt worden ist, so ist das Cyan vollständig entfernt, und die rückständige Masse besteht aus schwefelsauren Metalloxyden. Man mufs aber so verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Erhitzt man mehrere Cyanverbindungen mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin zu einer klaren Flüssigkeit auf, die mit wenigem Wasser behandelt, einen weifsen Niederschlag

fallen läfst, welcher eine Verbindung der Cyanverbindung mit Schwefelsäure ist, die sich in vielem Wasser auflösen kann. Nur wenn von der Lösung in concentrirter Schwefelsäure der Ueberschufs dieser Säure durchs Erhitzen fast ganz verjagt worden ist, kann man sicher seyn, dafs das Cyan vollständig entfernt worden ist.

Die Metalle, welche nach dieser Behandlung als schwefelsaure Oxyde zurückbleiben, können dabei, wenn die Oxyde zu den schwach basischen gehören, ihre Schwefelsäure theilweise oder auch ganz verlieren, wenn man zu lange und zu stark erhitzt hat. Das ist der Fall, wenn man z. B. Berlinerblau auf diese Weise mit Schwefelsäure behandelt; das schwefelsaure Eisenoxyd, das zurückbleibt, wenn man nicht zu stark erhitzt hat, wird mit Wasser behandelt, durch dasselbe zersetzt, und es scheidet sich ein basisches Salz von brauner Farbe aus, das sich aber durch Chlorwasserstoffsäure zu einer vollkommen klaren Flüssigkeit löst, aus welcher das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt werden kann.

Werden die Verbindungen des Eisencyanürs und des Eisencyanids mit Cyankalium auf die erörterte Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man Verbindungen von saurem schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Eisenoxyd, die sich ohne Zersetzung in Wasser, aber äufserst langsam auflösen, deren Lösung aber sehr befördert wird, wenn man die erhaltene weifse Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt.

Alle Cyanverbindungen, auch die Doppelcyanüre, werden durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaure Metalloxyde verwandelt, wenigstens alle, die darauf untersucht worden sind.

Nach der Zersetzung kann man in allen die erhaltenen Oxyde nach bekannten Methoden ihrer Menge nach mit Genauigkeit bestimmen. Auch selbst das Cyansilber wird durch Behandlung mit Schwefelsäure in saures schwefelsaures Silberoxyd verwandelt.

Gleich wie die Cyanverbindungen wird auch das Nitro-

prussidnatrium und die Rhodanmetalle, namentlich das Rhodankalium durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt.

Zersetzung der Cyanverbindungen durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak oder Kali.

Auch durchs Schmelzen der Cyanverbindungen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak im Platintiegel wird eine vollständige Zersetzung bewirkt. Aber die Anwendung dieses Salzes hat vor der der concentrirten Schwefelsäure keine Vorzüge; das Erhitzen mit letzterer geht weit ruhiger vor sich und man hat weniger einen Verlust durch Sprützen zu befürchten.

Man kann auch die Cyanverbindungen leicht durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali vollständig zersetzen; aber auch die Anwendung dieses Salzes ist nicht der Anwendung der Schwefelsäure vorzuziehen, zumal da es bei der Analyse der Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, nicht brauchbar ist.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Dagegen kann zur Zerlegung der Cyanverbindungen mit Vortheil das schwefelsaure Quecksilberoxyd angewandt werden. Man mengt das Salz mit der Cyanverbindung und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel bei Rothglühhitze bis alles Quecksilber sich verflüchtigt hat, und das Gewicht sich nicht mehr vermindert. Statt des neutralen Salzes kann man das gelbe basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd (das sogenannte mineralische Turpeth) anwenden, von welchem man die sechsfache Menge nimmt. Beim Steigern der Hitze spritzt die Masse etwas, doch nicht bedeutend, wenn Doppelcyanüre, die Cyankalium enthalten, angewandt werden, durch Zersetzung des gebildeten sauren schwefelsauren Kalis, weshalb der Tiegel mit einem concaven Deckel bedeckt werden mufs. Zur Verjagung der freien Schwefelsäure kann

gewöhnlich etwas kohlensaures Ammoniak angewandt werden. Die Metalle, welche mit dem Cyan verbunden waren, bleiben im oxydirten Zustand zurück. Hat man auf diese Weise die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür oder mit Eisencyanid zersetzt, und kein kohlensaures Ammoniak angewandt, so enthält, wenn man die geglühte Masse mit Wasser übergiefst, die Lösung des schwefelsauren Kalis etwas Eisenoxyd gelöst, und giebt durchs Abdampfen und Glühen ein röthlich braunes Salz, was nicht bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak der Fall ist. Im letzteren Fall bleibt nach Behandlung mit Wasser das Eisen als Oxyd rein zurück; es enthält kein Kali. Man braucht es nicht durch eine Säure zu lösen, um es aus der Lösung durch Ammoniak zu fällen, wenn beim Glühen nicht eine zu starke Hitze (eine Weifsglühhitze) angewandt worden ist.

Ohne Anwendung von kohlensaurem Ammoniak erhielt Hr. Finkener vermittelst Glühens von 0,6090 Grm. gelben Kaliumeisencyanürs mit basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Auslaugens der geglühten Masse mit Wasser eine Lösung, aus welcher sich das suspendirte Eisenoxyd rasch absetzte; in welcher aber Ammoniak einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Eisenoxyd erzeugte. Aber auch das durch Abdampfen und Glühen erhaltene schwefelsaure Kali war noch etwas röthlich gefärbt, und hinterliefs nach Lösung in Wasser noch 0,0005 Grm. Eisenoxyd. Im Ganzen wurden erhalten 0,1175 Grm. Eisenoxyd und 0,4970 Grm. schwefelsaures Kali. Diefs entspricht 13,50 Proc. Eisen und 36,65 Proc. Kalium im Salze. Nach der Berechnung sind darin 13,25 Proc. Eisen und 37,04 Proc. Kalium enthalten. — Das Glühen geschah in einem Porcellantiegel.

Bei einem zweiten Versuche wurden 1,3900 Grm. Kaliumeisencyanür mit der fünffachen Menge von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd in einem Platintiegel so lange geglüht, bis das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr verminderte; aber während des Glühens wurde einige Male

eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel gebracht. Die geglühte Masse wog 1,4030 Grm. Mit Wasser behandelt, setzte sich das Eisenoxyd vollständig rasch ab, und die farblose filtrirte Flüssigkeit, die durch Ammoniak nicht getrübt wurde, gab beim Abdampfen vollkommen farbloses schwefelsaures Kali. Hr. Finkener erhielt 0,2635 Grm. Eisenoxyd oder 13,27 Proc. Eisen und 1,1370 Grm. schwefelsaures Kali oder 36,74 Proc. Kalium.

Bei beiden Versuchen wurde das erhaltene Eisenoxyd durch Wasserstoffgas reducirt; Wasser löste aus dem reducirten Eisen keine Spur einer Kaliverbindung auf.

Diese Methoden, das Cyan in Cyanverbindungen zu zerstören oder zu verjagen, sind zweckmäfsiger als andere, die zum Theil vorgeschlagen, zum Theil auch angewandt worden sind. Man vermischt die Cyanverbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und von salpetersaurem Alkali, trägt dieses Gemenge nach und nach in einen erhitzten Platintiegel, und schmelzt darauf das Ganze. Es mufs diefs sehr vorsichtig geschehen, denn die Einwirkung ist sehr gewaltsam, besonders wenn die Verbindung Cyankalium enthält. Man kann zwar die starke Einwirkung sehr mildern, wenn man das salpetersaure Alkali mit einer sehr grofsen Menge von kohlensaurem Alkali mengt, aber jedenfalls steht diese Methode den oben beschriebenen sehr nach, besonders auch schon deshalb, weil die alkalischen Metalle der Cyanverbindung auf diese Weise nicht bestimmt werden können.

Eben so wenig ist die Methode zu empfehlen, die Cyanverbindung mit der drei- bis vierfachen Menge eines Gemenges von drei Theilen schwefelsauren und einem Theil salpetersauren Ammoniaks zu zersetzen.

Man hat die Zersetzung der Cyanverbindungen durch reines salpetersaures Ammoniak oder durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewerkstelligt, aber alle diese Methoden, bei welchen durch die mehr oder minder gewaltsame Verpuffung ein Verlust entstehen kann, stehen der einfachen

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Schwefelsäure, und auch der durch schwefelsaures Quecksilberoxyd weit nach.

Zersetzung der Cyanverbindungen durch Erhitzen mit Chlorammonium.

Man kann in Cyanverbindungen, welche der Einwirkung von verdünnten Säuren widerstehen, das Cyan verjagen, wenn man sie durch Chlor zersetzt. Rammelsberg hat auf diese Weise die Verbindungen des Goldes, des Platins, des Palladiums und des Iridiums mit den alkalischen Cyanverbindungen untersucht. Nach der Behandlung mit Chlorgas oder mit Königswasser und nachheriger Reduction vermittelst Wasserstoff wurde durch Wasser das entstandene alkalische Chlormetall von dem reducirten Metalle getrennt[1]).

Die meisten Cyanverbindungen kann man in Chlormetalle verwandeln, wenn man sie mit Chlorammonium gemengt in einem bedeckten Porcellantiegel glüht. Auf diese Weise geschieht die Verwandlung leichter als durch Behandlung mit Chlorgas oder mit Königswasser. Aber wenn man auf diese Weise mehrere Cyanverbindungen behandelt, so verflüchtigt sich dabei oft etwas von dem entstandenen Chlormetall. So verflüchtigt sich auf diese Weise Eisenchlorid und Eisenchlorür, wenn man die Verbindungen des Cyankaliums mit Cyaneisen durch Chlorammonium zersetzt. Wenn man aber das Gemenge der Cyanverbindung mit der doppelten oder dreifachen Menge von Chlorammonium in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so werden viele der mit Cyan verbundenen Metalle nach der Verwandlung in Chlormetall reducirt, während das alkalische Chlormetall unzersetzt bleibt. Aus der erkalteten Masse löst man dann durch Wasser das Chlorkalium auf, und das reducirte Metall bleibt zurück. Letzteres kann nach dem Auswaschen seiner Menge nach bestimmt werden, nachdem man es kurze Zeit im Wasserstoffstrome geglüht hat.

Das Glühen geschieht sehr leicht vermittelst des Apparates, der in diesen Annalen Bd. 110 S. 122 abgebildet ist. Es braucht nur eine Viertelstunde fortgesetzt zu werden.

1) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 134.

Man erhält auf diese Weise sehr genaue Resultate. Man darf nach der Verjagung des überschüssigen Chlorammoniums nicht zu stark glühen, weil sonst auch Chlorkalium sich verflüchtigen könnte.

Hr. Hayes erhielt auf diese Weise aus 1,0863 Grm. des krystallisirten Kaliumnickelcyanürs 0,6342 Grm. Chlorkalium und 0,2506 Grm. metallisches Nickel, was 30,55 Proc. Kalium und 23,07 Proc. Nickel im Salze entspricht.

Die Verbindungen des Cyankaliums mit Eisencyanür und mit Eisencyanid lassen sich ebenfalls auf diese Weise zersetzen, ohne dafs etwas vom Eisen als Chlorid sich verflüchtigt. Aber das metallische Eisen, das man erhält, ist kohlenhaltig und hinterläfst nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure Kohle. Es ist daher vorzuziehen, die Verbindungen durch schwefelsaures Quecksilberoxyd oder durch Schwefelsäure zu zersetzen.

Dahingegen läfst sich das Kaliumkobaltcyanid sehr gut durch Chlorammonium in einem Wasserstoffstrome zersetzen. Weniger gut indessen die Verbindungen des Cyankaliums mit dem Kupfercyanür, weil in der Doppelverbindung von Chlorkalium und Kupferchlorür das Kupfer schwer durch Wasserstoffgas vollständig reducirt wird.

Durch Chlorwasserstoffsäure lassen sich einige wenige Cyanverbindungen leicht und vollständig in Chlorverbindungen verwandeln, aus welchen man die Menge der mit dem Cyan verbundenen Metalle berechnen kann. Am leichtesten gelingt diefs bei dem Cyansilber, das durch blofses Uebergiefsen mit Chlorwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Chlorsilber verwandelt wird. Dasselbe geschieht auch bei der Verbindung desselben mit Cyankalium.

Bestimmung des Cyans als Cyansilber.

Die beste und fast einzige Methode der directen Bestimmung des Cyans ist die, dasselbe mit Silber zu verbinden. Das Cyansilber, in vielen seiner Eigenschaften dem Chlorsilber ähnlich, kann seiner Menge nach genau bestimmt

werden, und man kann mit Sicherheit die Menge des Cyans aus demselben berechnen.

Aber nur aus einigen Cyanverbindungen ist es möglich, vollständig das Cyan als Cyansilber abzuscheiden. Bei vielen ist das entweder gar nicht oder nur durch viele Umwege möglich.

Die Bestimmung des Cyans gelingt bekanntlich sehr gut, wenn Cyanwasserstoffsäure in wässeriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Mit derselben Sicherheit kann auch in den einfachen alkalischen Cyanmetallen das Cyan bestimmt werden. Hat man dieselben im festen Zustande, so übergiefst man eine gewogene Menge derselben sogleich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und fügt dann erst Wasser und Salpetersäure hinzu. Würde man das alkalische Cyanmetall vorher erst in Wasser lösen, ehe man die Silberlösung hinzufügt, so würde eine Spur von Cyanwasserstoffsäure entweichen, da die Lösung des Cyanmetalls immer, wenn auch nur schwach, nach Cyanwasserstoffsäure riecht. Noch nothwendiger ist es, die Salpetersäure erst nach der Silberlösung hinzuzufügen, wenn das alkalische Cyanmetall sich vollständig gelöst und zersetzt hat. Die alkalischen Cyanmetalle lösen sich so leicht im Wasser auf, dafs man nicht zu befürchten hat, dafs das erzeugte Cyansilber etwas unzersetztes Cyanmetall umhüllt, und es gegen die Einwirkung der Silberlösung schützt.

Bei der Fällung des Cyansilbers vermeidet man einen zu starken Zusatz von Salpetersäure und wendet dieselbe in einem nicht zu concentrirten Zustand an. Denn das Cyansilber ist in einer grofsen Menge von Salpetersäure, besonders beim Erwärmen, auflöslicher als Chlorsilber.

Enthält das alkalische Cyanmetall cyansaures Alkali, so wird die Cyansäure durch die freie Salpetersäure verflüchtigt und zerstört.

Man kann das Cyansilber auf einem gewogenen Filtrum bei 100° trocknen und seiner Menge nach bestimmen. Mit geringerer Mühe indessen kommt man zum Ziele wenn das Cyansilber in einem Porcellantiegel so lange geglüht wird

bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Es geschieht dieſs schon nach einer Rothglühhitze von einer Viertelstunde. Es ist nicht nöthig, die Hitze so zu erhöhen, daſs das Silber dadurch zum Schmelzen gebracht wird; es kann dieſs sogar nachtheilig seyn, weil alsdann wegen des Spratzens des Silbers bisweilen ein Verlust entstehen kann. Hat man das Silber eine Viertelstunde hindurch geglüht, so erleidet es durch ein erneutes Glühen keinen Gewichtsverlust, und löst sich in Salpetersäure auf, ohne einen Rückstand von Paracyan zu hinterlassen.

Glüht man das Cyansilber in einem Strome von Wasserstoffgas, so wird es nicht schneller in metallisches Silber verwandelt, als durchs Glühen in atmosphärischer Luft.

Aufser in den alkalischen Cyanmetallen kann das Cyan als Cyansilber noch aus mehreren Doppelcyanüren ausgeschieden werden, welche das Cyankalium mit anderen Cyanmetallen bildet. Es sind bis jetzt die des Cyankaliums mit den Cyanüren des Nickels, des Kupfers und des Zinks untersucht worden, in welchen das Cyan ganz vollständig als Cyansilber bestimmt werden kann.

Durch den Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd wird die Cyanverbindung immer so zersetzt, daſs das Cyankalium Cyansilber bildet, welches mit dem anderen Cyanmetall sich mengt oder verbindet. Nur wenn dieses Cyanmetall sich leicht in Salpetersäure löst, kann die Untersuchung genaue Resultate geben.

Nachdem nach öfterem Umrühren die Zersetzung erfolgt ist, wird Salpetersäure hinzugefügt, worauf Cyansilber ungelöst zurückbleibt, das Kali hingegen und das Oxyd des anderen Metalls sich in der Salpetersäure lösen. Das sich ausscheidende Cyansilber ist unmittelbar nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nie rein, und von ganz weiſser Farbe; es erlangt dieselbe indessen nach mehreren Stunden, besonders wenn man das Ganze sehr mäſsig erhitzt. Nachdem man darauf noch Wasser hinzugefügt hat, wird das Cyansilber, wenn es von ganz weiſser Farbe ist, abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit werden, nach Entfernung des über-

schüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, das Kali und das Oxyd des anderen Metalls nach bekannten Methoden getrennt und ihrer Menge nach bestimmt.

Diese Methode giebt, wenigstens bei der Analyse der oben erwähnten Doppelcyanüre, sehr genaue Resultate. Sie gewährt dabei den grofsen Vortheil, dafs man durch eine einzige Analyse alle Bestandtheile in den Cyanverbindungen bestimmen kann.

Hr. Hayes untersuchte auf diese Weise das Kaliumnickelcyanür. 1,0429 Grm. des Salzes gaben 1,7802 Grm. metallisches Silber, welche 0,4285 Grm. Cyan oder 41,08 Proc. im Salze entsprechen.

Eine andere Menge der Krystalle des Salzes, 1,154 Grm., verloren bei 190° C. 0,0657 Grm. Wasser oder 5,69 Proc.

Das Kalium und das Nickel waren nach einer oben angeführten Untersuchung durchs Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre nach vorheriger Mengung mit Chlorammonium bestimmt worden. Das Salz bestand also im Hundert aus

Kalium	30,55
Nickel	23,07
Cyan	41,08
Wasser	5,69
	100,39.

Der Wassergehalt beträgt nicht ganz vollständig 1 Atom. Berechnet man die Zusammensetzung des wasserfreien, bei 190° getrockneten Salzes nach der Formel K Cy + Ni Cy, so hat man:

	gefunden	berechnet
Kalium	32,39	32,37
Nickel	24,45	24,47
Cyan	43,55	43,16
	100,30	100,00

Man sieht hieraus, dafs die Methoden, das Cyan als Cyansilber und die Metalle durchs Glühen mit Chlorammonium in einem Wasserstoffstrome zu bestimmen, sehr genaue Resultate geben können.

Hr. Hayes hat ferner das Kaliumkupfercyanür 3 K Cy + Cu Cy untersucht.

1,1526 Grm. des Salzes wurden erst in Wasser aufgelöst, und dann mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Dadurch entsteht, wie schon oben bemerkt wurde, ein kleiner Verlust an Cyan. Es wurden 1,6965 Grm. metallisches Silber erhalten, die 0,4086 Grm. Cyan oder 35,46 Proc. entsprechen.

Bei der Untersuchung einer zweiten Menge des Salzes, 1,0623 Grm., wurde dasselbe ebenfalls in Wasser gelöst; es wurden 1,5283 Grm. Silber erhalten, 0,3679 Grm. Cyan, oder 34,64 Proc. entsprechend. Nach Entfernung des Ueberschusses des Silbers durch Chlorwasserstoffsäure, wurden durch Schwefelwasserstoff 0,3023 Grm. in Wasserstoff geglühtes Schwefelkupfer erhalten, die 0,2414 Grm. Kupfer enthalten und 22,72 Proc. entsprechen.

Nach der Formel sind im Salze 36,51 Proc. Cyan und 22,26 Proc. Kupfer enthalten. Die Bestimmung des Kupfers durch Glühen des Salzes mit Chlorammonium im Wasserstoffstrome mifslang aus oben angeführten Ursachen.

Wenn man indessen aus anderen Cyanverbindungen, selbst aus einfachen, das Cyan als Cyansilber abscheiden will, um den Cyangehalt der Verbindung zu bestimmen, so stöfst man auf eine Menge ganz unerwarteter Schwierigkeiten, und kann bei dieser Bestimmung die gröfsten Irrthümer begehen. Nur solche Cyanverbindungen, welche in Salpetersäure leicht löslich und durch dieselbe leicht zersetzbar sind, lassen sich auf diese Weise zersetzen.

Analyse des Quecksilbercyanids. Bestimmung des Quecksilbers in demselben.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, den Cyangehalt in einer Lösung von Quecksilbercyanid mit Genauigkeit als Cyansilber bestimmen zu können, weil wie weiter unten erörtert werden wird, aus einer Menge von Cyanverbindungen das Cyan auf die Weise am sichersten abgeschieden und bestimmt wird, dafs man es an Quecksilber bindet.

Es ist bekannt, dafs man aus der Lösung des Quecksilbercyanids das Cyan durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als Cyansilber nicht abscheiden kann. Es bildet mit dem Quecksilbercyanid einen krystallinischen Niederschlag, der in vielem Wasser auflöslich ist, und aus einer Verbindung beider Salze besteht. Es geht aber an, durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber im Cyanid als Schwefelquecksilber zu fällen, und das Cyan in Cyanwasserstoffsäure zu verwandeln.

Wenn man die Lösung des Quecksilbercyanids mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, oder wenn man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet, so scheidet sich das Quecksilber als Schwefelmetall aus; dasselbe bleibt aber so fein suspendirt in der Flüssigkeit, dafs es nicht möglich ist, es durch Filtration zu scheiden. Indessen durch Zusetzen von freier Säure oder von Ammoniak, so wie von Salzlösungen jeglicher Art kann eine Abscheidung des Schwefelmetalls bewirkt und dasselbe leicht filtrirt werden. Es ist dann leicht, wenn man das gefällte Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filtrum sammelt, nach dem Trocknen die Menge des Quecksilbers mit Genauigkeit zu bestimmen. Durch die Lösung von 0,9935 Grm. des Salzes wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet, und dann Salpetersäure hinzugesetzt; es wurden 0,9165 Grm. Schwefelquecksilber gefällt, die 0,7900 Grm. Quecksilber oder 79,53 Proc. entsprechen; der Berechnung nach enthält dasselbe 79,37 Proc.

Das Quecksilber wird aus der Lösung des Cyanids schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig nach sehr kurzer Zeit durch phosphorichte Säure metallisch gefällt, so dafs man auf diese Weise die Menge des Quecksilbers im Cyanid bestimmen kann. Hr. Hayes erhielt aus 1,202 Grm. des Quecksilbercyanids 0,9407 Grm. metallisches Quecksilber oder 78,26 Proc. Es hat hierbei ein Verlust von einem Proc. Quecksilber statt gefunden, der aber wohl nur dadurch entstand, dafs das metallische Quecksilber schwer zu sammeln ist.

Fügt man zu der Lösung des Quecksilbercyanids Chlorwasserstoffsäure und dann phosphorichte Säure, so fällt das Quecksilber als Chlorür und in der filtrirten Flüssigkeit ist nichts davon zu entdecken, aber nur wenn man das Ganze hat lange Zeit stehen lassen. Indessen so vollständig das Quecksilber aus anderen Lösungen durch phosphorichte Säure bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure als Chlorür ausgeschieden werden kann, und so sehr die Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür sonst zu empfehlen ist, so ist sie beim Quecksilbercyanid nicht anwendbar, und man erhält kein genaues Resultat und einen oft nicht unbeträchtlichen Verlust. Es wirkt die frei werdende Cyanwasserstoffsäure auf das erzeugte Quecksilberchlorür, und verwandelt dasselbe zum Theil in Quecksilber und in Chlorid, aus dem dann von Neuem durch den Einfluſs der phosphorichten Säure Chlorür entsteht. Das ausgeschiedene Chlorür enthält Spuren von Quecksilber, und kann durch dieselben oft schwach gräulich gefärbt seyn, und dieſs um so mehr, je länger man das Ganze vor dem Filtriren stehen läſst; besonders aber, wenn man etwas erwärmt. Hr. Hayes erhielt daher aus 1,2586 Grm. des Quecksilbercyanids nur 1,0101 Grm. Quecksilberchlorür. Aber nachdem die filtrirte Flüssigkeit noch mehrere Tage gestanden hatte, hatte sich noch ein Niederschlag von 0,0954 Grm. Chlorür abgesetzt. Die Menge des Chlorürs entspricht nur 0,9651 Grm. Quecksilber oder 76,72 Proc. Aber das Chlorür enthielt deutlich etwas metallisches Quecksilber.

Fügt man zu einer Lösung von Quecksilbercyanid Kalihydrat und darauf phosphorichte Säure, so daſs die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, so erfolgt keine Veränderung und keine Reduction zu Quecksilber, auch nicht nach langem Stehen [1]).

1) Es mag hier noch bemerkt werden, daſs das Quecksilber als Chlorür durch phosphorichte Säure abzuscheiden in Lösungen, die Iod enthalten, nicht gelingt. Löst man das Quecksilberiodid in Chlorwasserstoffsäure oder in Chlorkalium auf und verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, so scheidet durch phosphorichte Säure sich nur rothes, später auch gel-

des Quecksilberiodid aus. Wendet man wenig Chlorwasserstoffsäure an, und setzt viel phosphorichte Säure hinzu, so fällt erst gelbes, dann rothes Iodid. Löst man das rothe Iodid in Iodkalium auf, so bleibt beim Zusetzen von phosphorichter Säure auch nach Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure das Ganze klar. Fügt man zu der Lösung des rothen Iodids in Chlorwasserstoffsäure Salpetersäure hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von Iod, die beim Zusetzen von phosphorichter Säure in noch gröfserem Maafse stattfindet. Quecksilberchlorür wird bei Gegenwart von Iod bei diesen Gelegenheiten nie gebildet.

(Schlufs folgt.)

IX. *Ueber eine, auf Allotropie begründete, verschieden farbige kieselsaure Bleiverbindung (Bleifluſs); von Dr L. Elsner.*

Bei der Darstellung einer kieselsauren Bleiverbindung, wie solche gewöhnlich als Flufsmittel für die Farbenkörper bei dem Email-Brennverfahren für Porzellan angewendet zu werden pflegen, hatte ich Gelegenheit eine sehr interessante allotropische Farbenerscheinung wahrzunehmen, welche nicht allein in technisch-chemischer sondern auch in wissenschaftlicher Beziehung, eine allgemeinere Beachtung verdient, weshalb ich dieselbe näher zu erörtern in Nachstehendem beabsichtige.

Um die obenerwähnte Bleiverbindung darzustellen, welche, als fertiges Präparat, nahezu einer neutralen kieselsauren Bleiverbindung entspricht, wurde die Mischung aus reiner Mennige und geschlemmtem reinem Quarzsand in mehrere bedeckte Schmelzgefäfse vertheilt, dem Verglühofen Feuer etwa 1000° C. eines Porzellanbrandes auf dem Cylinder des Verglühofens stehend ausgesetzt; bei der, nach Abkühlung des Ofens, vorgenommenen Besichtigung des Inhalts der Schmelzgefäfse ergaben sich folgende, in der That sehr auffallende, Erscheinungen: in allen Schmelzgefäfsen war der Inhalt geschmolzen, allein die *Färbung* der geschmolzenen Massen war in verschiedenen Schmelzgefäfsen eine ganz merkwürdig verschiedene, in einigen Gefäfsen hatte die geschmolzene Bleiverbindung die sonst bei den Bleiflüssen überhaupt gewöhnliche *wachsgelbe* Fär-

bung, war durchsichtig glasglänzend, klar und von muschligem Bruch, wie auch nicht anders erwartet werden konnte: dagegen besafs in andern Gefäfsen der Inhalt täuschend die *rothbraune* Färbung des Karneols und in andern wieder die *pechschwarze* Färbung des Obsidians In der *Oxydations-Flamme* des Löthrohrs blieben die farbigen Varietäten des Bleiflusses *klar*; in der *Reductions Flamme* dagegen wurden sie *trüber*, durch Ausscheidung des Bleies, wie nicht anders zu erwarten war. Besonders beachtenswerth zeigte sich der geschmolzene Inhalt in einigen Gefäfsen dadurch, dafs an der geschmolzenen Masse *alle drei* Färbungen *zugleich* wahrzunehmen waren, und zwar auf die Art, dafs die *obere* Schicht der geschmolzenen Bleiverbindung, die sonst als normal auftretende *wachsgelbe* Färbung zeigte, die darunter liegende Schicht dagegen besafs die *carneolrothbraune* Färbung, und die unter dieser Schicht liegende zeigte die *pechschwarze* Färbung des Obsidians. In dünnen Splittern war die carneolroth gefärbte geschmolzene Bleiverbindung, so wie die pechschwarze, *durchsichtig*; auch wurde, durch nochmaliges Umschmelzen, die Färbung derselben nicht verändert.

Für die Erklärung der soeben erwähnten auffallenden Erscheinungen erscheint vorzugsweise die zuletzt angeführte Beobachtung einer besondern Beachtung werth; in den farbigen Uebergängen erschienen mir besonders in der schwarzen Varietät, mit der Lupe betrachtet, weifse Ausscheidungen, die jedoch in der *völlig* geschmolzenen Masse nicht mehr zu erkennen waren und welche daher völlig amorph war; die so eben erwähnten Ausscheidungen hatten Aehnlichkeit mit denen im Réaumur'schen Porzellan. Irgend ein färbender Körper konnte von aufsen in die Schmelzgefäfse nicht eingedrungen seyn, denn sie waren während des Brandes alle zugedeckt gewesen; auch war die Mischung in allen Schmelzgefäfsen ein und dieselbe, und zwar gleichzeitig aus derselben Mennige und demselben Sande bereitet worden; auch konnte die verschiedene Färbung nicht ihren Grund in einer Reduction der Bleiverbindung haben, denn sonst hätten die farbigen Varietäten nicht durchsichtig erscheinen können, wie sie es doch in dünnen Splittern waren; um aber jeden Zweifel in dieser Hinsicht zu beseitigen wurden Proben der *farbigen Varietäten* sowohl, wie der *normal gelb gefärbten* Bleiverbindung der Spectral-Analyse nach Bunsen und Kirchhoff unterzogen, wozu Hr. Rohrbeck hierselbst die Güte hatte, seinen Apparat zur Dispo-

sition zu stellen, wobei sich ergab, dafs bei *den farbigen* Varietäten sowohl, wie bei der *normal gefärbten* Bleiverbindung, *in keinerlei Weise* ein Unterschied in dem prismatischen Farbenbilde zu erkennen war, d. h. die Erscheinung war bei den farbigen sowohl, wie bei der normalen Verbindung, völlig ein und dieselbe, was doch aber unmöglich der Fall hätte seyn können, wäre irgendwie ein besonders färbender Körper in den farbigen Varietäten der Grund der Färbung gewesen; bei allen dreien erschien nur im prismatischen Farbenbilde die Natronlinie etwas heller und breiter.

Es konnte demnach diese merkwürdige Farbenverschiedenheit *ein und derselben chemischen* Verbindung nur auf einem verschieden *allotropisch-molecularen* Zustande derselben beruhen, wie auch in der That ganz besonders die oben zuletzt erwähnte Beobachtung dafür spricht, welche an *ein* und *derselben* geschmolzenen Masse, *alle drei* verschieden farbigen Varietäten erkennen liefs.

Wenn der moleculare Zustand der drei verschieden farbigen Varietäten derselben chemischen Verbindung als ein für jede einzeln farbige, verschieden angenommen wird, so mufste auch nothwendigerweise das *specifische Gewicht* der einzelnen farbigen Varietäten ein verschiedenes seyn, welche Voraussetzung auch in der That durch die Bestimmung des specifischen Gewichts der verschieden farbigen Varietäten der Bleiverbindung ihre Bestätigung fand, denn das specifische Gewicht der als *normal* anzunehmenden Bleiverbindung ergab sich bei 18° in destillirtem Wasser zu 4,7304
das der *rothen* Varietät zu 4,6841
das der *schwarzen* Varietät zu . . . . . 4,6709.

Die specifischen Gewichte der beiden *farbigen* Varietäten weichen demnach wenig von einander ab und sind dagegen von der normalen wachsgelben Verbindung wesentlich verschieden, und es erinnern die erhaltene Resultate an ähnliche, mit grofser Sorgfalt angestellte Untersuchungen von Brongniart, Magnus, G. Rose u. A.

Die Farbenverschiedenheiten in der oben erwähnten kieselsauren Bleiverbindung beruhten demnach nur auf einem veränderten Molecularzustande der einzelnen Varietäten oder was dasselbe ist, auf ihrem allotropisch verschiedenem Aggregat-Zustande als Folge der möglicherweise in den einzelnen Schmelzgefäfsen überall nicht ganz gleichen Erhitzung der schmelzenden Mischung, wofür auch die Thatsache zu sprechen scheint, dafs in ein und demselben

Schmelzgefäfs die geschmolzene Masse alle drei verschiedenfarbige Varietäten zeigte, oder es ist auch möglich, dafs die verschiedenen Färbungen ein und derselben Masse erst beim Abkühlen der Masse eingetreten sind, indem sich die obere Schicht zuerst abgekühlt hat, dann erst die zu unten liegenden, wofür gleichfalls die verschiedene Färbung der Schichten zu sprechen scheint; immerhin bleibt als Grund der Färbung nur ein veränderter Molecular-Zustand in den einzelnen farbigen Varietäten anzunehmen, hervorgerufen durch Temperatur-Differenzen. Dafs die merkwürdige Farbenverschiedenheit der beschriebenen Bleiverbindung wohl ihren Grund in der Abkühlung der geschmolzenen Masse haben möge, dafür spricht eine von einem erfahrenen Praktiker mir noch mitgetheilte Beobachtung, die ich hier anzuführen von Bedeutung erachte. Dieselbe oben beschriebene Mischung zu dem in Rede stehenden Bleifluſs war in einem hessischen Schmelztiegel geschmolzen und dann im flüssig geschmolzenem Zustande in einen messingenen Giesbukel ausgegossen worden, wobei die interessante Beobachtung gemacht wurde, dafs bei dem *Abkühlen* des ausgegossenen Bleiflusses sich *schwarze* Adern in demselben bildeten und dafs der, der Hauptsache nach *gelbe* Fluſs, wie *schwarz* marmorirt erschien.

Für die Anwendung als Fluſsmittel für Farbenkörper für die Email-Malerei zeigte sich die rothe sowohl wie die schwarze Varietät des obigen Bleiflusses ebenso geeignet, wie der als normal erkannte gelbe Bleifluſs; die damit dargestellten Emailfarben erschienen nach dem Einbrennen in derselben Reinheit und Schönheit im Farbenton, wie diejenigen, welche mit dem wachsgelben klaren Bleifluſs bereitet worden waren, woraus auch von empirischer Seite folgt, dafs keine fremden Körper Ursache der rothen und schwarzen Färbung des Bleiflusses gewesen seyn konnten, da ein solches Vorhandenseyn fremder färbender Körper sofort einen störenden Einfluſs auf die Reinheit und Schönheit der Emailfarben hervorgebracht haben würde, was doch aber nicht im Entferntesten der Fall war.

Die soeben nachgewiesene Verwendbarkeit selbst der roth und schwarz farbigen Varietäten obigen Bleiflusses zur Anfertigung von Emailfarben ist insofern auch von ökonomisch-technisch-chemischer Bedeutung, als sich daraus ergiebt, dafs wenn bei der Darstellung eines solchen Bleiflusses in grofsen Quantitäten, wie dieses bei einem grofsen Geschäfts-Betriebe gewöhnlich der Fall ist, solche abnorm

gefärbte geschmolzene Massen sich gebildet haben sollten, dieselben nicht etwa als unbrauchbar zu verwerfen sind, sondern ganz in derselben Weise verwendet werden können, wie die normal-wachsgelbfarbigen Varietäten derselben Bleiverbindung.

Noch bemerke ich schliefslich, dafs obgleich eine chemische Analyse der farbigen Bleiverbindungen mir eigentlich nicht weiter erforderlich schien, da in allen Schmelzgefäfsen, wie oben schon bemerkt, ein und dieselbe Mischung von Mennige und Sand sich befand, und letztere nach ein und demselben Verhältnifs vorher gemischt worden waren, auch krystallinische Aussonderungen, welche auf eine chemische Verminderung in den *völlig* geschmolzenen Massen hätten hindeuten können, in denselben, selbst durch die Lupe, nicht wahrzunehmen waren, im Gegentheil, die ganze durch und durch geschmolzene Masse, amorph, klar und durchsichtig erschien, ich dennoch der Vollständigkeit halber die chemische Untersuchung der *völlig* geschmolzenen Bleiverbindungen unternommen habe, deren Resultate auch in der That die oben aufgestellte Ansicht bestätigten, denn die gelbe sowohl wie die rothe und schwarze Varietät bestand aus 0,65 Grm. Bleioxyd und 0,35 Grm. Kieselerde; die verschiedenen farbigen Varietäten der oben beschriebenen kieselsauren Bleiverbindung hatten demnach alle drei dieselbe chemische Zusammensetzung, daher der Grund ihrer verschiedenen Färbung auch nicht in ihrer möglichen chemischen Verschiedenheit zu suchen ist. Die Untersuchungen von natürlichem *fleischfarbigen* Feldspath und demselben nach dem Schmelzen bei hoher Temperatur, wo derselbe eine *milchweifse* amorphe Masse darstellt, ergaben nach S. D Hayes (Pogg. Ann. Bd. 113, S. 468) dafs die verschiedene Färbung des natürlichen und des geschmolzenen *ohne* Einflufs auf dessen chemische Zusammensetzung gewesen war; eine Beobachtung, welche geeignet ist hier nachträglich noch mit angeführt zu werden, da dieselbe in naher Beziehung zu den von mir oben beschriebenen Thatsachen steht.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstrafse 47.

1862. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXV.

I. *Der Rückstand der Leidener Batterie als Prüfungsmittel für die Art der Entladung; von A. von Oettingen aus Dorpat.*

Wird eine Leidner Batterie entladen, indem man einen Draht mit den beiden Belegungen derselben in Berührung bringt, so verschwindet nach Kohlrausch's Bezeichnung die disponible Ladung [1]). Hat man darauf die Innenseite der Batterie isolirt, so findet man dieselbe nach einiger Zeit wieder geladen, und diesen Theil der ursprünglich vorhandenen Elektricitätsmenge hat man den »verborgenen« oder »wiederauftretenden« Rückstand [1]) genannt. Von diesem soll indefs in der Folge nicht die Rede seyn, sondern blofs von demjenigen Rückstande, den man gleich nach Entladung der Batterie durch eine Luftstrecke in derselben vorfindet. Nachzuweisen, in wie weit dieser ein wesentliches Merkmal für die Art der Entladung darbietet, ist die Aufgabe nachfolgender Betrachtungen.

Savary [2]) war der erste, der durch seine Versuche über Magnetisirung von Stahlnadeln zur Annahme alternirender Ströme geführt wurde. Seine nur andeutungsweise mitgetheilten Vorstellungen wurden neuerdings von Feddersen [3]) und Paalzow [4]) als richtig erwiesen.

Ersterer bediente sich des Wheatstone'schen rotirenden Spiegels, letzterer der evacuirten Geifsler'schen Röhre.

1) Pogg. Ann. Bd. XCI, S. 61.
2) Pogg. Ann. Bd. X, S. 100 bis 104.
3) Pogg. Ann. Bd. CVIII, S. 197. Bd. CXII, S. 452. Bd. CXIII, S. 439.
4) Pogg. Ann Bd. CXII, S 567 und Berl. Monatsber. 1861.

Ich hatte das Glück, die letzterwähnte Arbeit entstehen zu sehen, indem mein verehrter Freund, Hr. Dr. Paalzow, mir nicht allein die Gelegenheit darbot, allen seinen Untersuchungen beizuwohnen, sondern mich selbst auch zu Forschungen auf demselben Gebiete anregte. Wir haben gemeinschaftlich zahlreiche Beobachtungen angestellt über das Laden der Batterie mit Inductionselektricität, worüber bei einer andern Gelegenheit Mittheilungen gemacht werden sollen.

Nachher habe ich dasselbe Kapitel allein zu untersuchen unternommen und entdeckte dabei, als ich die Selbstentladung der Batterie durch das Inductorium untersuchte, das Vorkommen negativer Rückstände bei positiv geladener Batterie.

Dr. Paalzow, der schon früher bei der Entladung der Batterie negative Rückstände gesucht, aber nur zweifelhaft gefunden hatte, gab mir den Rath, bei der Ladung der Batterie mit der Elektrisirmaschine den Schliefsungsbogen ähnlich wie den des Inductoriums einzurichten.

Da ich jetzt nicht allein bei solchem, sondern auch bei anders beschaffenem Schliefsungsbogen häufig negative Rückstände fand, so benutzte ich dieselben, um Fragen über die Entladung der Batterie, mit deren Bearbeitung Dr. Paalzow zum Theil noch nach andern Methoden beschäftigt ist, mit beantworten zu helfen.

Einer noch nicht gedruckten Arbeit von Dr. R. v. Liphart über die Magnetisirung von Stahlnadeln mufs ich noch erwähnen, die derselbe, gestützt auf die Merkmale der Art der Entladung, wie sie Dr. Paalzow gegeben, auf die Aufforderung des letzteren hin unternommen hat, aus welcher ich hier nur das Resultat anführe, dafs eine sogenannte anomale Magnetisirung nie bei einfachen Entladungen vorkam.

Ueber den Rückstand der Batterie liegen nur wenig Beobachtungen vor. M. van Marum[1]) erwähnt, dafs ein

1) M. v. Marum: *Eerste Vervolg der Proefneemingen, gedaan met Teyler's Electrizeer-Machine. Haarlem* 1787, *p.* 9.

Theil der Ladung zurückbleibe, wenn ein Stück des Schliefsungsbogens geschmolzen wird. Messende Versuche sind meines Wissens zuerst von Riefs [1]) angestellt worden, welcher fand, dafs der Rückstand bei metallischem Widerstand kleiner ist, als wenn destillirtes Wasser in den Schliefsungsbogen eingeschaltet wird. Ganz dieselben Versuche wurden neuerdings von Rijke [2]) wiederholt. Feddersen [3]) behauptete ferner, dafs der Rückstand im Verhältnifs zur ursprünglichen Ladung bei sehr grofsem Widerstande mit der Schlagweite zunehme.

Ich habe in den nachfolgenden Versuchen das Galvanometer zum Messen der Rückstände angewandt, und war dadurch im Stande, sehr genau den Werth derselben zu ermitteln. Ich will indefs vorher in Kürze die leitenden theoretischen Begriffe über den Verlauf einer alternirenden Entladung voranschicken, an welche die nothwendigen Bezeichnungen angeknüpft werden sollen.

Helmholtz [4]) war der erste, der theoretisch die Nothwendigkeit einer solchen Elektricitätsbewegung aussprach. Nachher haben Thomson [5]) und allgemeiner Kirchhoff [6]) die Aufgabe mathematisch behandelt.

Betrachtet man die auf der innern Belegung während der Entladung der Batterie vorhandene Elektricitätsmenge q als eine Function der Zeit t, und sieht von dem Vorgange auf dem Schliefsungsbogen ab, so läfst sich, übereinstimmend mit den Resultaten der beiden genannten Mathematiker, für eine alternirende Entladung folgende Gleichung aufstellen:

$$q = Q.e^{-ht}\left(\cos\frac{2nt}{\theta} + \frac{h\theta}{2n}\sin\frac{2nt}{\theta}\right),$$

wo Q die Ladung der Batterie bei Beginn der Entladung zur Zeit $t = 0$ ist. θ, die Dauer einer Alternation, und h

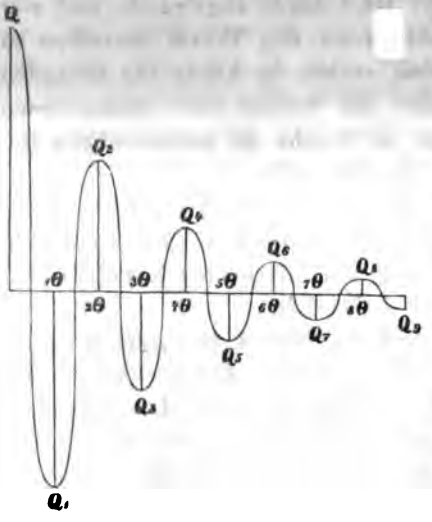
1) Lehre von der Reibungselektricität Bd. II S. 576 634 646.
2) Pogg. Ann. Bd. CXIII S. 327.
3) Pogg. Ann. Bd. CIII S. 82 ff.
4) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847 S. 44.
5) Philosoph. Magazine, Juni 1853.
6) Pogg. Ann. Bd. 100 S. 193 und Bd. 102 S. 529.

sin die irgendwie von den Constanten des Schlie-
fsu... und der Batterie abhängen mögen. Jedesmal,
wenn t Vielfaches von θ erreicht, ist $\frac{dq}{dt} = 0$. Die
e Werthe von q sind alsdann ihrem absoluten
r Maxima, und zwar positiv oder negativ, je-
nachd erade oder ungerade. Bezeichnen wir diesel-
ben m $Q_1, Q_2 \ldots Q_{n-1}, Q_n$, so ist

$$Q = m^n . Q,$$

wo also $n = -e$ Beistehende Figur giebt uns ein Bild dieser Entladung, wo die Zeit t als Abcisse, und q als Ordinate aufgetragen ist.

Fig. a.



Der Theorie nach ist n, die Anzahl von Alternationen, streng genommen, unendlich. Im Experiment ist aber stets eine Funkenstrecke im Schliefsungsbogen, wodurch die Entladung schon früher unterbrochen wird. Da die Entladung in der Schlagweite überhaupt immer unvollständig ist, so kann es keinen Irrthum veranlassen, wenn ich solche Entladungen, die bei einem dem Coëfficienten n entsprechenden Maximum einer Alternation abbrechen, »*vollständige*« einfache oder alternirende Entladungen nenne, im Gegensatz zu solchen »*unvollständigen*«, wo die Entladung in irgend einer Phase zwischen zwei Maximalwerthen Q_{n-1} und Q_n aufhört. Beispielsweise wäre eine vollständige einfache Entladung diejenige, die von der Zeit $t = 0$ bis $t = \theta$ gedauert hat und wo der Rückstand $-Q_1$ beträgt, eine unvollständige zweifache eine solche, die innerhalb der zweiten

Alternation irgendwo bei einem Werth von q zwischen Q_1 und Q_2 abbricht.

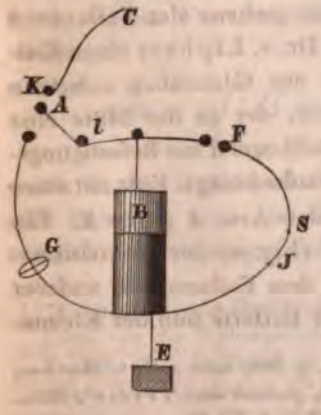
Die Dauer der Totalentladung ist dann allgemein:

$$T = (n-1)\,\theta + \theta_n,$$

wo θ_n bei unvollständiger Entladung kleiner als θ seyn, und dann für die ganze letzte Alternation die obige Gleichung für q nicht mehr gelten kann.

Ich werde nun zeigen, dafs die Rückstände einen von der Schlagweite und dem Widerstande abhängigen periodischen Gang befolgen, der sichere Schlüsse auf den Verlauf der Entladungen gestattet, dafs ferner, wenn während derselben die Ladung der Batterie einen Maximalwerth erreicht hat, eine bestimmte Dichtigkeit desselben nothwendig ist, damit die Elektricität in einer der vorhergehenden Bewegung entgegengesetzten Richtung die bereits vorgebildete Funkenstrecke durchbreche. Die Anzahl von Alternationen n wird sich als abhängig erweisen vom Widerstande der Batterieoberfläche und der Beschaffenheit der Funkenstrecke, und schliefslich werde ich versuchen den Coëfficienten m, oder das Verhältnifs der während der Entladung aufeinander folgenden Maxima der Ladungen entgegengesetzten Zeichens für bestimmte Widerstände zu bestimmen.

Fig. b.



Das einfache Schema der nachfolgenden Versuche sieht man in nebenstehender Figur. Hier bedeutet S den Hauptschliefsungsbogen, in welchem bei J die zu prüfenden Widerstände eingeschaltet wurden, F das Funkenmikrometer, dessen Elektroden Kugeln von $20{,}0^{mm}$ Durchmesser waren und auf $\frac{1}{30}$ Linie genau eingestellt werden konnten. In den Tabellen sind die Linien auf Millimeter reducirt worden, damit die Zahlen mit dem später an-

gewandten Mikrometer, das in Millimeter getheilt war, besser verglichen werden konnten.

Die Batterie bestand aus acht vom Mechanicus Herrn Sauerwald gearbeiteten Flaschen von 0,25 □ Meter Belegung, die durch dicke Kupferstangen mit einander verbunden waren. Da die Zusammenstellung mehrerer Flaschen stets in derselben Art geschah, so gebe ich die Capacität derselben summarisch an:

Flaschenzahl	Capacität
1	1,00
2	2,14
4	4,09
8	8,05

An der äufseren Belegung war die Erdleitung E, ein Kupferdraht, der zu den Gasröhren des Hauses führte, an gebracht. In einem zweiten Schliefsungsbogen war ein Entladungs- oder Fallapparat, ähnlich wie ihn Riefs[1]) beschrieben hat und ein Galvanometer bei T eingeschaltet. Der Entladungsapparat ist in nebenstehender Figur besonders abgebildet. Senkrecht zur Bewegungsebene des Fallarms A hat Dr. v. Liphart einen Galgen aus Glasstäben aufsetzen lassen, der in der Mitte eine Metallkugel K mit Befestigungsschraube k trägt. Eine mit einer Hülse umgebene Feder f drückt den Arm A gegen K. Ein Draht verbindet den Conductor C (Fig. *a*) der Elektrisirmaschine mittelst der Schraube k mit dem Fallarm, ein anderer kurzer Draht wurde am Knopf der Batterie und der Klemm-

Fig. c.

1) Lehre von der Reibungselektricität. I., §. 365, siehe auch v. Marum: *Tweede Vervolg der Proefneemingen, gedaan met Teyler's Electrizeer-Machine.* 1795 S. 203 bis 205 und Taf. V.

schraube l befestigt. So wird die Batterie durch den Fallarm selbst geladen. Sobald die Entladung durch die Funkenstrecke F im Hauptschliefsungsbogen gehört worden, wurde mittelst der Schnur s (Fig. c) der Arm A gesenkt, hiermit der Conductor ausgeschlossen, und die Elektricitätsmenge des Rückstandes durch den Ausschlag am Galvanometer G gemessen. Letzteres verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Paalzow. Zwei Drahtspiralen, von je 8,6 Meter Länge aus gut isolirtem, $1^{mm},3$ dickem Telegraphendraht, in je 36 Windungen gewickelt, umgeben den kupfernen Dämpfer von 58^{mm} Durchmesser, innerhalb welches ein magnetischer Stahlspiegel an einem Coconfaden hängt. Mittelst Fernrohr und Scale, die in einer Entfernung von 2,3 Meter vom Spiegel entfernt standen, wurden die Ablenkungen des letzteren gemessen, so dafs 1^{mm} der Scale einer Winkelbewegung des Spiegels von 44 Bogensekunden entsprach. Die Aufstellung dieser Apparate blieb in der ganzen Reihe der nachfolgenden Untersuchungen unverändert. Der Ausschlag des Galvanometers ist nach Weber[1]):

$$= -a\int_0^T i\,dt,$$

wo $i\,dt$ die in der Zeit dt durch einen Querschnitt des Schliefsungsbogens fliefsende Elektricitätsmenge ist. Mithin wird, welche Function der Zeit i auch seyn mag, die Ablenkung

$$A = -a\int_0^T i\,dt = -a\int_0^T \frac{dq}{dt}\,dt = a(Q - R),$$

wenn R der Rückstand der Batterie zur Zeit T ist. A, Q und R sollen stets auf dieselbe Einheit bezogen werden, nämlich auf diejenige Elektricitätsmenge, die dem Magnet-

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen 1846 S. (78) 286, und Riefs, Lehre von der Reibungselektricität Bd. I §. 502 bis 526. Die ersten Versuche über die Ablenkung der Magnetnadel durch Reibungselektricität rühren von Colladon (Pogg. Ann. Bd. 8 S. 336) und Faraday (Pogg. Ann. Bd. 29 S. 284). her.

spieg Ablenkung von einem Millimeter der Scale erthe n ist $A = Q - R$.

r einzelnen Rückstandsbeobachtung läfst sich nur n die Art der Entladung beurtheilen: deshalb mufste bei einem bestimmten Widerstande eine ganze Versuchsreihe mit allmählich veränderter Schlagweite angestellt werden. Ich will mit den Beobachtungen beginnen, die die sichersten Schlüsse gestatten und demgemäfs zuerst spiralförmige metallische, dann geradlinige Drähte und zuletzt flüssige Widerstände im Schliefsungsbogen betrachten. Schliefslich werde ich nachweisen, dafs man mit Hülfe des Galvanometers unter allen Umst nden die Ladung der Batterie genau ermitteln kann.

I. Metallische Widerstände.

A. Spiralen.

In den nachfolgend zusammengestellten Versuchsreihen, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, findet man die Dimensionen der Widerstände verzeichnet.

(Hier folgt die Tabelle.)

und der Batterieoberfläche.

D. Schlagweite. Mm.	Widerstand dick.			3. Widerstand = 5200 Meter, 0mm,2 dick.							
				a				b			
		Fl.		2 Fl.				1 Fl.			
0,05	+ 3	-0,2	+0,3	0	+0,5	+0,7		+0,5	+0,5		
0,09	+ 3,5	-0,3	—0,7	— 0,5	—1	—1,7		—1,3	—0,7		
0,18	+ 3	-0,7		+ 1,5	+1		II	+2	+1,5	0	
0,27	0	-0,9		+ 0,5	—3	+1,3		+1,7	+1,5		
0,36	— 1,7	-0,8		+ 2,5	+1			+2	+1,5		
0,45	— 2,5	-0,2	II	+ 4	+3			+2			
0,54	— 4,5	-1,1		+ 4	+3			+0,5	+4	+4	
0,63	— 7	-0,6		+ 4	+3,8			+3	+2,5		III
0,72	—11			+ 0,7	+5			0	+0,5		
0,81	—12			+ 2	+5,5	+6		0	0		
0,90	—14			+ 1	+7,5	+7	III	—1	—0,5		
0,99	— 15			0	+1			—0,5	0		
1,08	—16			+ 1	+0,5			—2	+1	—1,5	
1,17	—17			— 1	+1,5	0	—1,3	—1	—2		
1,35	0	-2,7		— 2	—2			—1	+1,5	+0,7	IV
1,53	+ 2,5			— 2,5				+2	+2		
1,71	+11			— 4	—3,5			+2	+2,5		
1,89	+14			— 4				+4			
2,07	+16			+ 2			IV	+4			
2,25	+18	-4		+ 3				+5			
2,47	+20	-0,5	III	+ 3,5				+5,5			
2,70	+24			+ 5				+1,5	+6		V
2,92	+26			+ 7				+6,5	+2		
3,15	+31			+ 8	+4			+2,5			
3,37	+34	1,6		+ 9,5				+1,5			
3,60	+36			+11				+1,5			
3,82	+38			+12			V	0			
4,05	+39	2,8		+ 7				—0,5			VI
4,27	+43			+ 5,3				+0,5	0		
4,50	+45	2,2		+ 6,5				+3			
4,72	+48		IV	+ 8				+3,9			
4,95	+10	1									
6,30		3									

er Schlagweite und der Batterieoberfläche.

6.

Widerstand = 32 Meter, 1mm,3 dick.

a 1 Fl.		*b* 4 Fl.			*c* 2 Fl.			*d* 1 Fl.		
-0,8	—0,4	+0,4	—0,3	—0,2	+0,7	+0,4	+0,2	+0,2	+0,2	
-0,5	+0,3	+1,4	—0,2	—0,8	+0,3	+0,3	—0,2	+0,4	0	—0,1
-2,0	+0,0	+2,0	+1,0	0	+1,2	+0,5	0	0	0	0
-1,8	+0,7	+2,0	—0,1	—0,2	+1,0	+0,5	0	+0,6	+0,3	
-1,4	—1,5	+2,1	—0,2	—0,2	+1,4	+1,3	+0,1	+0,6	+0,6	
-1,6	—1,0	+2,5	—0,8	—0,4	+1,4	—0,3	+0,1	+0,6	+0,6	0
-1,7	—1,5	+2,7	+2,6		+1,5	—2	0	+0,7	+0,8	0
-4,6		+2,6	0		+1,6	+1,5		+0,7	+0,1	0
-0,6	—0,2	+2,8	—0,1	0	+1,6	—0,1	0	+0,8	+0,6	
0		+3	+2,7	+2	+1,6	+1,2		+0,6		
0	0	+2,6	+0,1		+1,6	+1,6		+0,8	+0,7	
-6	—5,1	+3,1	+2,9		+1,8	+1,7	+1,6	+0,8		
0	0	+3,0	0		+1,8			+0,7		
-1,0		+3,2	+3		+1,8	+0,5		+1	+0,5	
-1,5		+3,5	0			+0,8	+0,5			
-0,5		+4	+1		+2	+2	+0,5	+1,0	+1,0	+0,1
-3,1	+2,2	+4	+1	+1	+2,7	+1,1		+1,3	+1,1	
	+2,7	+5		+1	+2,4	+1,3		+1,3	+1,1	
	+2,7	+4,5		+1	+2,7			+1,3		
-7,5	+3	+4,8	+1		+2	+0,8		+1,8	+0,6	
		4,9	+5			+0,9	+1	+1,6	+0,5	
			+2,0	+2,0	+2,3	+1		+2,0	+0,9	
		+5				+1	+1,5	+2	+1,9	
			+2,8			+1,5		+1,0		
		+5,3	+2		+3,0	+1,7		+1,0		
		+5			+2,3			+2		
					+1			+2	+2	
								+1,7	+2,2	
								+2,2		
								+2		

Die Rückstände befolgen, wie man sieht, einen eigenthümlichen periodischen Gang. Sie beginnen bei der kleinsten Schlagweite mit positiven Werthen, welche allmählich kleiner werden, durch 0 hindurchgehend das negative Zeichen annehmen, und nachdem sie ein Maximum erreicht, mit einem plötzlichen Sprung das Zeichen wechseln, dann wiederum bis zu einem Maximum ansteigen, wonach eine dritte Periode mit negativen Rückständen beginnt u. s. f., bis bei kleineren Widerständen der Gang undeutlich wird und die Maxima, nach welchen stets *der Eintritt einer neuen Periode* mit einer römischen Ziffer bezeichnet wurde, nicht mehr mit Sicherheit unterschieden werden können.

Legen wir die in der Einleitung vorgebrachte Anschauung für den Verlauf [1]) einer alternirenden Entladung unserer Betrachtung zu Grunde, so läfst sich sehr einfach der Zusammenhang dieser Beobachtungen erkennen.

Bleiben wir zunächst bei der ersten Periode der Columne I stehen, so beweisen uns die verhältnifsmäfsig grofsen negativen Rückstände, dafs die Entladungen bei dem ersten, oder dem dritten, oder allgemein in der Nähe eines ungeraden Maximums von q abgebrochen sind. So lange der Gang der Rückstände *stetig* verläuft, wie wir es *innerhalb einer Periode* sehen, *ändert sich auch nicht die Anzahl von Alternationen;* bei dem plötzlichen Sprung dagegen hat die negative Ladung, die bisher in der Flasche geblieben war, jetzt bei der vergröfserten Schlagweite eine entsprechend höhere Dichtigkeit erreicht, so dafs eine Bewegung der Elektricität in der vorhergehenden entgegengesetzten Richtung, d. h. *eine neue Alternation beginnen kann.* Es würde mithin einer geraden römischen Zahl der Beginn einer geraden Anzahl von Alternationen entsprechen.

Vergleicht man die in irgend einer Verticalcolumne

1) Nach der physikalischen Hypothese von einem einzigen elektrischen Fluidum ist es leichter, sich den Vorgang zu versinnlichen. Es sinkt die Batterie bei der ersten Alternation um Q_1 unter diejenige Elektricitätsmenge herab, die dem neutralen Zustande entspricht. Bei der zweiten strömt $Q_1 + Q_2$ wieder in die Batterie zurück u. s. w.

(z. B. 1 *a*, *b*, *c*) bei verschiedener Oberfläche gewonnenen Maxima mit einander, so überzeugt man sich bald, dafs die Dichtigkeit stets dieselbe, $\left(\text{in 1. } a = \frac{17}{4}; \text{ in 1. } b = \frac{8}{2}; \text{ in } c = \frac{4}{1}\right)$. Verfolgen wir die Rückstände der zweiten Periode, so steigt die Dichtigkeit derselben rasch an, das Maximum ist weit gröfser, als bei der ersten Periode, aber die Dichtigkeit wiederum bei allen Oberflächen dieselbe: $\frac{48}{4}; \frac{24}{2}; \frac{11}{1}$ oder in Col. 2: $\frac{19}{4}; \frac{9}{2}; \frac{4}{1}$. Daraus schliefse ich, dafs zur *Rückwärtsbewegung der Elektricität in einer der vorhergehenden entgegengesetzten Richtung eine bestimmte, von der Länge der bereits durchbrochenen Funkenstrecke abhängige Dichtigkeit gehört.*

Dasselbe Resultat ergiebt sich auch schon aus der Thatsache, dafs es möglich ist, eine Leidener Batterie mit Inductionselektricität bleibend zu laden, und die Elektricität nicht durch die, durch den Inductionsfunken vorgebildete Funkenstrecke hindurch ins Inductorium zurückfliefst. Diefs geschieht allerdings, aber nur bei einer bestimmten von der Schlagweite abhängigen Dichtigkeit, wie ich an einem andern Orte zeigen werde.

Allein nicht blofs die Länge, sondern auch die Beschaffenheit der Funkenstrecke, d. h. *die Art ihrer Modification* ist von Einflufs. Nur so ist es verständlich, weshalb die dritte Periode in Columne 2 bei einer Dichtigkeit $\left(\frac{19}{4}\right)$ beginnen kann, wo in Columne 1 der Rückstand + 45 $\left(\text{Dichtigkeit } \frac{45}{4}\right)$ bei derselben Schlagweite noch in der Batterie zurückbleibt.

Gehen wir weiter zu den übrigen Versuchsreihen über, so erkennen wir bald, dafs es noch eine zweite Ursache für den früheren Eintritt der Perioden giebt.

Ich werde voraussetzen, dafs wir von der Schlagweite 0 bis II in allen Columnen einfache Entladungen haben, (der Beweis kann erst später gegeben werden) so haben

wir nach dem vorhin angeführten von II bis III zweifache, von III bis IV dreifache Entladungen u. s. w.

Man bemerkt nun sogleich, dafs die zweite Periode nicht allein um so früher beginnt, je kleiner der Widerstand, sondern dafs alsdann auch die Anzahl von Alternationen mit der Schlagweite schneller zunimmt, so dafs wir z. B. bei derselben Schlagweite 1,71 einmal eine zweifache (Columne $2b$), dann eine dreifache (Columne $3a$), ferner eine vierfache (Columne $4b$), und schliefslich eine sechsfache Entladung haben (Columne $5b$). Bei den drei letzten hat nun der Rückstand denselben Werth 3,5, folglich mufs, je kleiner der Widerstand, um so gröfser der Coëfficient m seyn, der das Verhältnifs der während der Entladung aufeinander folgenden Maxima der Ladung entgegengesetzten Zeichen angiebt.

Giebt man dieses zu, so wird also, wenigstens innerhalb Gränzen, in denen die vorliegenden Versuche angestellt sind, die Anzahl von Alternationen bei ein und derselben Schlagweite um so gröfser seyn, je kleiner der Widerstand ist, erstens weil der Coëfficient m gröfser ist, und zweitens weil eine neue Alternation bei geringerer Dichtigkeit beginnen kann, da die Funkenstrecke durch die heftigere Entladung stärker erwärmt wird, und vielleicht auch wegen der geringeren Dauer der Entladung weniger Zeit zur Abkühlung hat.

Daraus ergiebt sich dann von selbst, weshalb die Rückstände im Allgemeinen um so höhere Werthe erreichen, je gröfser der Widerstand, und worin die Inconstanzen ihren Grund haben, die wir vielfach an der Gränzschlagweite zwischen zwei Perioden sehen. (Schlagweite $D = 4{,}05$ und 4,27 in $1b$ und $2a$; $D = 0{,}47$ in $2b$ und $D = 0{,}54$ in $4b$). Das Maximum nämlich, bei welchem die eine Entladung abbrach, kann ein zweites Mal, weil die Ladung der Batterie auch bei unveränderter Schlagweite nie ganz constant ist, ein wenig gröfser seyn, so dafs eine neue Alternation beginnen kann und in Folge dessen der beobachtete Rückstand bedeutend vom ersten abweichen, und in der Regel

sogar das entgegengesetzte Zeichen haben wird. Beispiele der Art sehen wir in Columne 6 bei 32 Meter Widerstand fast bei allen Schlagweiten. Es wurde in dieser Versuchsreihe immer zuerst der gröfsere, dann der kleinere, häufig negative Rückstand notirt, der dann einer Entladung entspricht, die eine Alternation mehr hatte. Die Perioden sind der Art zusammengerückt, dafs keine Gränzpunkte zwischen denselben angegeben werden können, und die Anzahl von Alternationen läfst sich hier nicht mehr ermitteln.

Der Bestimmung von m für einen bestimmten Widerstand stehen in dieser Form der Versuche vielerlei Hindernisse im Wege. Es läfst sich nämlich erstens niemals sicher bestimmen, ob der beobachtete Rückstand einer vollständigen Entladung entspricht, in dem Sinne des Wortes, wie es oben definirt wurde. Die einfachen Entladungen mit positivem Rückstande sind jedenfalls unvollständig, ferner diejenigen, wo eine neue Alternation soeben beginnt, wie gleichfalls aus dem absoluten Werth des Rückstandes hervorgeht, (Beispiele Columne 2*a* III, 1*a* und *b* II); unsicher bleibt es aber, wann die vollständige Entladung eintritt. Besser wäre m bei kleineren Widerständen annähernd zu bestimmen, wo man mehrere Alternationen hat und in der Gleichung $R = m^n . Q$, die bekannten Werthe, für R, n und Q einzusetzen hätte. Q läfst sich ermitteln, wenn man die Ablenkung A im Hauptschliefsungsbogen mifst, da stets $Q = A + R$ ist (s. S. 549).

So habe ich versucht, aus den Rückständen bei der Schlagweite 1,71, und der derselben entsprechenden Ladung, die $= +29$ beobachtet wurde, folgende Werthe zu berechnen.

Für den Widerstand der Columne	M.	nach der Gleichung
2	−0,41	$5{,}0 = m^2 . 29$
3	−0,49	$3{,}5 = m^3 . 29$
4	−0,59	$3{,}5 = m^4 . 29$
5	−0,69	$2{,}5 = m^5 . 29$

Wir erhalten so ein deutliches Bild vom Verlauf der

Entladungen, obgleich diese Bestimmung von m nicht zuverlässig ist, auch wenn wirklich die Abnahme der Maxima in einem geometrischen Verhältnifs stattfinden sollte. Eine nach diesen Werthen berechnete Rückstandsreihe stimmt allerdings ziemlich gut mit dem Gange der Beobachtungen; allein je kleiner die Schlagweite, um so gröfser sind die Abweichungen, und zwar sind die berechneten Werthe stets zu grofs. Es wäre denkbar, dafs die Funkenstrecke bei jeder einzelnen Alternation einen die Elektricitätsbewegung hemmenden Einflufs ausübt, so dafs die Maxima um so mehr von dem berechneten Werthe abweichen, je geringer die Dichtigkeit der Ladung beim Beginn der Alternation ist. Nur so werden einfache Entladungen mit positiven Rückständen begreiflich bei solchen Widerständen wie sie hier angewandt sind. Ich mufs indefs auf einen andern Uebelstand aufmerksam machen, der für sich allein schon zum Theil die angedeuteten Abweichungen erklärt.

Vergleicht man nämlich die einzelnen Perioden einer Versuchsreihe unter einander, so sieht man, dafs die positiven Maxima mit der Schlagweite gröfsere Werthe erhalten, während die negativen zurückbleiben, oft sogar blofs ein Minimum positiven Zeichens erreicht wird (3 b VI und 5 a b X), so dafs es überhaupt fraglich wird, ob mit diesem Wendepunkt wirklich eine neue Alternation auftritt. Mir scheint es indefs, als müfsten diese positiven Rückstände doch als negative angesehen werden, die aber ihrem eigentlichen Wesen nach durch verschiedene Ursachen verdeckt erscheinen. Die Batterie ist erstens gleich nach der Entladung noch mit dem Conductor der Elektrisirmaschine in Verbindung, wodurch ein Theil des hypothetisch negativen Rückstandes sich neutralisirt nach der stark positiv elektrischen Scheibe der Maschine hin; weshalb auch die oben beschriebene Einrichtung des Entladungsapparats zur möglichsten Verminderung des Fehlers mir wichtig scheint. Zweitens ist der in der ersten Zeit nach der Entladung »wiederauftretende« Rückstand nicht unbedeutend und stets positiv. Drittens endlich ist in der geladenen Batterie ein

Ueberschufs an freier positiver Elektricität vorhanden, von dem aus die Rückstandswerthe gerechnet werden müfsten. Der Gang der Entladung wird dadurch sonst nicht gestört [1]), da während derselben nur die Differenz der Dichtigkeiten auf den beiden Kugeln des Funkenmessers in Betracht kommt, ähnlich wie der galvanische Strom derselbe bleibt, wenn dem ganzen System freie Elektricität mitgetheilt ist, oder was dasselbe wäre, der Schliefsungsbogen irgendwo ableitend berührt wird.

Daraus folgt, dafs sämmtliche Rückstandswerthe um eine der Schlagweite nahezu proportionale Gröfse vermindert werden müfsten, wenn man die in Rechnung zu bringenden Maxima der Alternationen kennen wollte, ein Versuch, den ich noch nicht gemacht, weil ich glaube, dafs er einer speciellen Untersuchung bedürfte.

Um die Ladung der Batterie Q bestimmen zu können, liefs ich mir von dem Hrn. Mechanikus Sauerwald ein zweites Galvanometer construiren, welches genau dieselben Dimensionen hat, wie das früher beschriebene. Nachdem ich die beiden Instrumente in ein und denselben Schliefsungsbogen eingeschaltet hatte, wurden die Ablenkungen gleichzeitig von zwei Beobachtern abgelesen. Durch eine geringe Verschiebung der einen Spirale des neuen Galvanometers gelang es, eine solche Einstellung zu treffen, dafs die Ausschläge beider Apparate gleich wurden, und sich dann bei jedweder Schlagweite gleich blieben. Dann wurde das ältere in den Hauptschliefsungsbogen S (Fig. b), das neue in die Nebenschliefsung, die den Fallapparat enthielt, eingeschaltet.

Ich führe hier nur eine Versuchsreihe an, die mit dem Widerstande von 60000 Meter Kupferdraht angestellt wurde.

1) Pogg. Ann. Bd. C, S. 209.

A = Ablenkung des Galvanometers im Hauptschliefsungsbogen;
R = Ablenkung durch den Rückstand; Q berechnet $= A + R$.

Widerstand 60000 Meter, Kupferdraht, $0^{mm},2$ dick.

Oberfläche.	4.			2.		
D. Schlagweite. Mm.	*A*	*R*	*Q*	*A*	*R*	*Q*
0,03	+3	+ 2	+5	+ 2	+ 0,9	+2,9
	3,5	+ 1,5	5	2	+ 0,8	2,8
	+3	+ 2	5	3	+ 0,4	3,4
0,06	6	+ 2	8			
»	6	+ 2,3	8,3			
0,09	8,5	+ 0,9	9,4	3,4	+ 1,2	4,6
	8	+ 1,2	9,2	4,0	+ 0,5	4,5
	8	+ 1,3	9,3	4,0	+ 0,5	4,5
0,18	15	− 1,2	13,8	6,5	0	6,5
»	15,2	− 1,3	13,9	6,7	− 0,2	6,5
»	16,0	− 2,0	14,0	7,0	− 0,3	6,7
0,27	22	− 3,5	18,5	+11	− 1,5	9,5
»	20,5	− 3,0	17,5	10	− 1,0	9,0
»	21,5	− 3,1	18,4	11,5	− 2,0	9,5
»	22,5	− 4,1	18,4	9,2	− 0,5	8,7
0,36	24	− 5,2	18,8	12,3	− 2,2	10,1
»	25	− 5,0	20,0	14,8	− 3,0	11,8
»	23	− 4,0	19,0	13	− 2,5	10,5
0,45	33	− 6,9	26,1	15,5	− 0,9	14,6
	33	− 6,5	26,5	13,5	0	13,5
	34	− 8,2	25,8	14	− 1,0	13,0
0,54	37	− 7	30,0	15	+ 0,1	15,1
	31	+ 1,5	32,5	17	− 4,5	12,5
	30	+ 2,0	32,0	14	+ 2,0	16,0
0,63	34,5	+ 2,5	37	16	+ 3,0	19,0
	43	− 8	35	15	+ 2,0	17
	34,5	+ 3,0	37,5	15,5	+ 2,5	18
0,81	37	+ 2	39	16	+ 3,7	19,7
	45	− 9	36			
	36	+ 3	39			
1,17	42	+ 4,5	46,5	19,5	+ 5	24,5
	42,5	+ 5,5	48,0	19,1	+ 4,5	23,5
1,53	48	+ 7,0	55	23	+ 5	28
	48	+ 7,5	55,5	23	+ 5,5	28,5
1,89	52	+ 6,2	58,2	24	+ 5,5	29,5
	53	+ 5,5	58,5	24,5	+16,0	30,5
2,25	58	+ 8,7	66,7	27	+ 7,5	34,5
	58	+ 9,0	67,0	27	+ 6,5	33,5
2,70	67	+12	79	34	+ 6,8	40,8
	68	+13	81	32	+ 7,0	39
3,15	74	+14	88	45	0	45
	75	+13	88	46	+ 0,5	46,5

Oberfläche.	4.			2.		
D. Schlagweite. Mm.	*A*	*R*	*Q*	*A*	*R*	*Q*
3,60	84	+17	101	52	0	52
	84	+17,5	101,5	53	−1,0	52
4,05	91	+17	108	59	−1,4	57,6
	90	+17	107	58	−1,2	56,8
4,50	100	+20,5	120,5	65	−2,0	63,0
	99	+20	119			
4,72	104	+21	125	70	−2,8	67,2
	104	+20,5	124,5	69	−3,0	66,0
4,95	126	+ 3	429	72	−3,5	68,5
	127	+ 3	130			
5,40				78	−3,5	74,5
6,30				90	−4,0	86,0

Der Eintritt der Perioden geschieht bei derselben Schlagweite, wie in Columne 2 der früheren Versuchsreihe. Das aus A und R berechnete Q verläuft stetig, während A an den Gränzschlagweiten einen ganz eigenthümlichen Gang befolgt, beim Beginn der zweiten Periode ab- während Q wie gehörig zu nimmt. Durch die zweite Alternation ist dem Spiegel ein neuer Impuls in entgegengesetzter Richtung ertheilt worden. Aus demselben Grunde nimmt bei Schlagweite $D = 4{,}95$ die Ablenkung A um mehr als 20 Scalentheile zu, während die Ladung langsam anwächst. Später werde ich zeigen, dafs unter allen Umständen diese Bestimmung der Ladung bei jedem Schliefsungsbogen möglich. Lehrreiche Beispiele, die wir der inconstanten Ladung verdanken, sieht man namentlich bei dem Eintritt der zweiten Periode, wo stets der schwächeren Ladung eine einfache Entladung mit negativem Rückstand entspricht. Aus allen Beobachtungen am Ende der zweiten Periode ($D = 3{,}15$ bis $4{,}72$), wo wir am ehesten rechnen dürfen, das Maximum der zweiten Alternation zu beobachten, ergiebt sich

$$m = -\sqrt{\frac{R}{Q}} \text{ nahezu } = -0{,}41.$$

Der Gang der Perioden wäre offenbar ein anderer gewesen, wenn entweder die Glasdicke, oder die isolirende

Substanz der Batterieflaschen verändert worden wäre. Auf diese Versuche war ich indefs nicht eingerichtet und beschränkte mich auf eine andere Art, die Dichtigkeit der Elektricität bei gleich langer Luftstrecke zu verändern. Man erreicht diefs am besten dadurch, dafs man die Batterie durch ihren eigenen Schliefsungsbogen mit Inductionselektricität ladet, worauf ich diesmal nicht eingehe, obgleich durch diese Versuche am sichersten der Beweis geführt werden kann, dafs die ersten Entladungen bis II wirklich einfach gerichtete sind. Durch einen mehrfach unterbrochenen Schliefsungsbogen erreicht man auch den genannten Zweck, sowie durch veränderte Form der Elektroden.

Einen extremen Fall will ich anführen, wo ich zwei Spitzen aus Messing am Funkenmesser anbrachte. Die jeder Beobachtung in Klammern beigefügte Zahl bezeichnet die Anzahl von Umdrehungen der Elektrisirmaschine, zur ungefähren Schätzung der Ladung. Für nebeneinander angestellte Beobachtung genügt dieses Mittel vollkommen.

Widerstand = 60000 Meter Kupferdraht. Am Funkenmesser zwei Spitzen.

Oberfläche. Schlagweite.	4. Rückstand.	2. Rückstand.	1. Rückstand.
0,04	+ 2 (1,8)	+ 1,3 (0,6)	+ 0,1 (0,5)
0,08	+ 2 (2,0)	+ 0,7 (1,3)	+ 0,1 (0,6)
0,12	− 2,3 (4,2)	− 1,5 (2,3)	− 0,1 (0,7)
0,16	− 3 (5,0)	− 0 (2,1)	0 (1,1)
0,2	+ 3 (3,6)	+ 0,5 (2,0)	− 0,7 (1,4)
»	− 1 (5,0)	− 2,1 (2,7)	
»	− 2,2 (6,0)		
0,3	− 3 (6,5)	+ 2 (2,3)	+ 0,3 (1,5)
»		− 2,0 (3,3)	− 0,2 (2,0)
»			− 0,7 (1,2)
0,4	− 2,2 (6,8)	− 1,1 (2,7)	0 (1,6)
»	− 5 (9,3)	− 1,1 (2,7)	− 1 (1,6)
0,5	− 3 (7,0)	− 1,3 (3,5)	− 0,1 (2,3)
0,6	− 4,7 (9)	− 2 (3,5)	+ 1,5 (1,0)
»			− 1 (1,6)
»			− 1 (1,6)
0,8	− 3 (8,5)	− 2 (4,4)	− 1,5 (2,4)
1,0	− 4 (9,1)	− 3,1 (4,9)	− 1 (2,3)
1,4	− 5 (11)	− 3,7 (5,9)	− 1 (2,9)
1,8	− 6 (13,5)	− 4 (6,5)	− 1 (2,9)
2,2	− 6 (15)	− 4 (9,7)	− 1,2 (2,9)

Oberfläche. Schlagweite.	4.	2.	1.
2,6	— 7,5 (18)	— 3,4 (8,5)	— 1,5 (3,1)
3,0	— 5,5 (16)	— 2,7 (8)	— 2 (3,2)
3,5	— 7 (18,3)	— 5 (10,4)	— 1 (3,2)
4,0	— 6 (19)	— 4 (9,5)	— 1 (3,6)
4,5	— 7 (19,8)	— 4,3 (10,2)	— 2 (4,5)
5,0	— 7 (23)	— 4 (11,5)	— 2 (4,9)
6,0		+ 16 Büschel	— 2,3 (6,2)
7,0		+ 19 »	+ 9 Büschel
10,0			+ 9,5 »
20,0			+ 11,5 »
40,0		+ 34	+ 16,5 »
60,0		+ 40	+ 20 »

Die Rückstände, fast durchgängig negativ, verlaufen nicht ganz constant, was bei der angewandten Form der Elektroden nicht auffallen kann. Sämmtliche Entladungen waren hier einfach, die einzelnen positiven Rückstände entsprachen unvollständigen einfachen, *gewifs nicht* alternirenden Entladungen, wie aus der entsprechenden Anzahl von Umdrehungen sicher zu schliefsen ist. Die Dichtigkeit der Batterie ist bei dieser Form der Elektroden im Moment der Entladung viel geringer als sonst, ebenso das erste negative Maximum, das gar nicht mehr die Höhe erreicht, die zum Beginn einer zweiten Alternation erforderlich wäre. Bei $6^{mm},0$ beginnt eine drei bis vier Sekunden lang hörbare Büschelentladung, die bei einer ganz bestimmten von der Schlagweite abhängigen Dichtigkeit abbricht.

Sehr eigenthümlich verlaufende Rückstände erhielt ich mit anderer Form von Elektroden, z. B. von Spitze zu Platte, und umgekehrt; ich will diese indefs um des kostbaren Raumes willen übergehen.

Wenn der Schliefsungsbogen der Batterie an mehreren Stellen unterbrochen ist, so wird voraussichtlich die Anzahl von Alternationen eine verhältnifsmäfsig geringere seyn, da der Beginn einer neuen jetzt von der Beschaffenheit mehrerer Funkenstrecken abhängen wird. Durch die nun eintretenden Veränderungen wird man auch ein Urtheil gewinnen *über den Einfluſs beliebiger Einschaltungen* auf die

Art der Entladung. Mit Hrn. Dr. Paalzow habe ich nachfolgende Versuchsreihe angestellt, wo aufser dem metallischen Widerstande noch die in Pogg. Ann. Bd. 112, S. 573 beschriebene Geifsler'sche Röhre No. 3 und ein zweites Funkenmikrometer im Schliefsungsbogen sich befand, dessen Elektroden, zwei messingene Spitzen, unverändert $0^{mm},1$ von einander abstanden, und der Funke nach der (a. a. O. S. 584) angegebenen Art mit der Lupe beobachtet wurde.

Da in *keinem einzigen* Falle die Spitzen ein anderes Resultat als die Röhre ergaben, so bezieht sich die Angabe der Erscheinungen auf beide Prüfungsmittel.

Rückstände der Batterie mit Einschaltung einer Geifsler'schen Röhre in den Schliefsungsbogen von 60000 Meter Kupferdraht, 0,2mm Dicke.

Oberfläche. Schlagweite.	8. Rückstand.	4. Rückstand.	2. Rückstand.	Oberf. Sc.	1	
0,00	+ 39 einfach	+ 15 einfach	+ 9 einfach		ern.	— 7 einfach
»	— 10 »	+ 18 »	+ 7 »		fach	— 9 »
»	— 11 »				»	— 8 »
»	+ 30 »				»	+ 3 altern.
»	+ 31 »					— 10,5 einfach
0,05	+ 30 »					+ 1,5 altern.
»	— 10 »				ern.	— 12 einfach
0,09	+ 44 »	+ 20 »	+ 10 »			— 12 »
0,36	+ 49 »		+ 11 »			+ 5,5 altern.
0,54			— 1 »			+ 8 »
0,63	— 16 »		— 1,5 »			+ 7 »
»	— 18 »			»	fach	— 13 einfach
»	— 18 »			»	+ 15 altern.	+ 8 altern.
0,72	— 19,5 »	— 10 »	— 2,5 »	»	+ 16 »	
»	— 14 »	— 7 »		2,25	+ 16 »	+ 8 »
0,90	— 26 »	— 15 »	— 4,5 »	2,43	+ 18 »	— 14 einfach
»	— 20 »	— 7 »		»		+ 10 altern.
1,08		+ 38 »	— 7 »	2,61	+ 15 »	+ 11 »
»		— 15 »		»		+ 11,5 »
1,26		— 20 »	— 8 »	2,79	+ 21 »	+ 11 »
1,44		— 21,5 »	— 11 »	2,97	+ 22 »	+ 12 »
1,62	+ 6 altern.	+ 8 altern.	+ 4 altern.	3,15	+ 24 »	+ 12 »
»		— 5 schwach altern.	— 12 einfach	3,33	+ 26 »	+ 13 »
»		— 24 einfach	— 11 »	3,81		+ 21 altern.
»		— 22 »		4,50		+ 1,5 altern.

Man sieht, dafs bis zu den höchsten negativen Rückständen die Entladung stets als einfach sich erwies; treten die Alternationen auf, so entspricht der positive Rückstand, oder ein kleinerer negativer Rückstand der alternirenden Entladung so z. B. bei Schlagweite $D = 1{,}62$ der Rückstand -5 einer unvollständigen zweifachen. Die zweifachen Entladungen treten, wie vorauszusehen war, bei viel gröfserer Schlagweite auf, als früher (Tafel, S. 520 Col. 2); die erste dreifache beginnt offenbar bei $D = 4{,}5$. Sehr deutlich unterscheiden sich hier die unvollständigen einfachen mit grofsen positiven Rückständen von den vollständigen einfachen. Die Lichterscheinungen waren bei letzteren dieselben wie bei jenen, nur bedeutend heller.

In der ganzen Versuchsreihe findet man *nicht eine einzige* Beobachtung, wo die *drei verschiedenen Prüfungsmittel* von einander abweichende Resultate gegeben hätten.

Die Methode, mit dem rotirenden Spiegel die Anzahl von Alternationen einer Entladung und die Dauer derselben zu bestimmen, hatte Feddersen zu wichtigen Resultaten geführt. Diese Methode ist indefs nicht mit vollkommener Sicherheit in allen Fällen anzuwenden, wenn veränderliche Funkenstrecken im Schliefsungsbogen sich befinden. Wenn wirklich, wie früher nachgewiesen worden, der Beginn einer neuen Alternation von der Relation zwischen der Dichtigkeit eines Maximums und der Länge der durchbrochenen Funkenstrecke abhängt, so mufs voraussichtlich der Rückstand sich ändern je nach der Geschwindigkeit, mit der die Funkenstrecke sich während der Entladung vergröfsert.

Ich liefs die Elektricität von einem Metallkügelchen von 5^{mm} Durchmesser nach einem zweiten Kügelchen von 3^{mm} Durchmesser, welches an einem Stift von 100^{mm} Länge befestigt war, überspringen. Das andere Ende des letzteren befand sich in der Axe eines Rotationsapparates, wie er zu optischen Versuchen über subjective Farbenerscheinungen angewandt wird. Die Axe machte in der Sekunde 130 bis 150 Umdrehungen, so dafs das kleinere Kügelchen,

dessen Stift senkrecht auf der Rotationsaxe stand, einen Weg von ungefähr 80 bis 90 Meter in der Sekunde zurücklegte. Wurden jetzt spiralförmige Drähte von beträchtlicher Länge eingeschaltet, so war der Funke oft von ansehnlicher Länge. Bei 3100 Meter Kupferdraht und einer Schlagweite von 3^{mm} konnte ich Funken erhalten, die einen vollen Kreis bildeten. Der rotirende Spiegel müfste von solch einem Funken, ein objectives Bild geben, das zwei volle Umkreise bedecken würde!

Um auf der matten Glastafel ein vollständiges Bild der Entladung zu erhalten, mufste der rotirende Spiegel, den Dr. Paalzow nach dem Vorbilde des Feddersen'schen hatte machen lassen, langsam mit der Hand in Bewegung gesetzt werden; dann erschienen die Alternationen von einander getrennt. Bei mäfsiger Rotationsgeschwindigkeit war bereits blofs die erste Entladung sichtbar, über das Vorhandenseyn einer zweiten liefs sich so nichts bestimmen. Allein die Rückstände verriethen jetzt den Vorgang.

War der Stift in Ruhe, so wurde eine Versuchsreihe gemacht zur Bestimmung der Anzahl von Alternationen, die bei der gewünschten Schlagweite stattfand. Auf unzweifelhafte Weise ergaben sich vier Alternationen bei der Schlagweite $3^{mm},4$. Bei acht Flaschen betrug die Ablenkung des Magnetspiegels im Hauptschliefsungsbogen $+159$, der Rückstand $+10$. Jetzt wurde der Stift, der die eine Elektrode trug, in Rotation versetzt, und jedesmal nach erfolgter Entladung der Rückstand beobachtet. War die Geschwindigkeit gering, so schwankte der Rückstand; bald war er negativ, bald positiv, grofs oder klein. Bei etwa 30 Rotationen in der Sekunde wurden bereits blofs negative Rückstände beobachtet, das Maximum derselben betrug -92. Bei drei Flaschen wurden die Rückstände -31, -36, bei zwei Flaschen -22, -21 beobachtet. Constante Zahlen sind bei diesen Versuchen selbstverständlich nicht zu erhalten. Es war also durch die Vergröfserung der Schlagweite während der Entladung aus der vierfachen eine einfache Entladung geworden, und zugleich der

unmittelbare Beweis gewonnen, dafs erstens die Batterie zu einer namhaften Höhe der Ladung entgegengesetzten Zeichens gekommen war, und zweitens, dafs die Alternationen von der Funkenstrecke abhängen in der Art, wie wir früher besprochen haben. Sehen wir — 92 für das dem Widerstande entsprechende Maximum der ersten negativen Ladung an, so wäre hier $m = -\frac{92}{159} = -0{,}58$, während wir früher für denselben Widerstand auf ganz andere Weise — 0,59 berechnet hatten. Die grofse Uebereinstimmung mufs ich bei den vielen Fehlerquellen der vorliegenden Versuche allerdings für einen Zufall halten. Wurde die grofse Spirale von 60000 Metern in den Schliefsungsbogen gebracht, so erhielt man bei kleineren Schlagweiten (bis $1^{mm},5$) bei gröfserer Rotationsgeschwindigkeit gar keine vollständige Entladung, bei mäfsiger Geschwindigkeit eine einfache[1]), und bei unbewegter Elektrode eine zweifache Entladung.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs der Funke je nach dem Widerstande seinen Charakter ändert. Aber auch bei unverändertem Schliefsungsbogen ist der Klang und die Farbe bei verschiedenen Schlagweiten verschieden. Beim Eintritt der zweiten Periode und der grofsen Spirale ist der Unterschied sehr bemerkbar, am auffallendsten aber bei kleineren Widerständen (1000 bis 5000 Meter) in der Nähe der siebenten Periode. Wurden diese Spiralen in den Schliefsungsbogen eingeschaltet, und die eine Elektrode des Funkenmessers in Rotation versetzt, so wurde der Funke mit der Schlagweite länger, bis plötzlich mit einer auffallenden Aenderung des Klanges der ganze Schweif verschwand, und nun ein kurzer hellglänzender Funke auftrat, der sich nur sehr wenig in die Länge zog. Von dieser ganz bestimmten, vom Widerstande abhängigen Schlagweite an tritt eine ganz andere Art von Entladung auf, deren Dauer vielleicht um das Funfzigfache geringer ist, als jene bei kleineren Schlagweiten. In einer kleinen mit

1) Der Funkenschweif bei diesen einfachen Entladungen sieht genau so aus, wie die sogenannte Aureole bei kräftigen Inductionsfunken.

Wasserstoff gefüllten und bis 2^{mm} Druck evacuirten Röhre sah man gleichfalls ganz verschiedene Erscheinungen. Bei denen von *kurzer Dauer* war das positive Licht roth und geschichtet, das negative Licht blau; bei den Entladungen von *langer Dauer*, das positive Licht weifs und geschichtet, das negative mattgrau. Obgleich der Funke bei jenen Entladungen einen ähnlichen Charakter hat, wie der bei kurzem Schliefsungsbogen, so ist doch ein Ueberspringen der Elektricität über die einzelnen Windungen der Spirale nicht die Ursache, weil bei kleineren Widerständen entsprechend früher, d. h. bei geringerer Dichtigkeit der Ladung, diese Entladungen beginnen, bei der vortrefflich isolirten Spirale von 32 Meter schon bei den kleinsten Schlagweiten.

Diese Entladungen so wie andere mit vielen Alternationen konnte ich durch noch so grofse Rotationsgeschwindigkeit nicht in einfache verwandeln. Die Ablenkungen im Hauptschliefsungsbogen waren ziemlich constant, die Rückstände aber sehr schwankend. Deshalb glaube ich, dafs auch bei kurzen Drähten die letzten Alternationen, wo verhältnifsmäfsig geringere Elektricitätsmengen in Bewegung gesetzt werden, wohl durch Veränderung der Funkenstrecke beeinträchtigt werden müfsten.

B. Gradlinige Drähte.

Wir haben bisher gesehen, dafs je länger der spiralförmige Widerstand war, um so constanter die Beobachtungen, um so gröfser der absolute Zahlenwerth der Rückstände und um so ausgedehnter die einzelnen Perioden wurden.

Kupferne Drähte von solchen Dimensionen wie oben, geradlinig auszuspannen, hat seine grofse Schwierigkeiten; deshalb liefs ich, in der Meinung schneller das Ziel zu erreichen, 2400 Meter Neusilberdraht (0^{mm},24 dick) auf drei grofse Holzrahmen *N*förmig ausspannen. Die einzelnen Drähte standen 9^{mm} von einander ab und waren an kleinen Glaspflöcken, die mit Siegellack im Holz eingekittet

wurden, befestigt, so dafs für die Isolation vollkommen gesorgt war.

Wurde dieser Draht in den Schliefsungsbogen eingeschaltet, so waren die Rückstände stets positiv, allmählich von den kleinsten bis zu den gröfsten Schlagweiten zunehmend. Eine zur Prüfung eingeschaltete evacuirte Röhre verrieth aber von der Schlagweite $1^{mm},20$ an eine andere Art von Entladung. Bis dahin waren dieselben stets einfach, während an dieser Gränze sich zuweilen an der negativen Elektrode ein intensiv leuchtender Punkt zeigte, der eine schwache Alternation vermuthen lassen konnte. Wurden die Rückstände, die diesen verschiedenen Arten von Entladungen entsprachen, verglichen, so zeigte sich durchaus kein Unterschied in denselben, wohl aber bei einer Länge von blofs 60 Metern, wo die Erscheinung der Röhre noch ganz denselben Charakter und dieselben Unterschiede wie oben zeigte. War nämlich jener leuchtende Punkt aufgetreten, so war der Rückstand kleiner als bei der sicher einfachen Entladung.

4 Fl.		2 Fl.		1 Fl.	
Rückstand	Röhre	Rückstand	Röhre	Rückstand	Röhre
+ 12	altern.	+ 12	einfach	+ 5	einfach
+ 21	einfach	+ 6	altern.	+ 3	altern.
+ 22	»	+ 11	einfach	+ 5,5	einfach
+ 13	altern.	+ 6	altern.	+ 6,0	»
+ 11	»	+ 12	einfach	+ 3,2	altern.
+ 20	einfach	+ 11	»	+ 3,0	»
+ 19	»	+ 5,5	altern.	+ 5,7	einfach
+ 12	altern.	+ 6,2	»	+ 3,0	altern.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs wir es mit zwei verschiedenen Arten von Entladungen zu thun haben. Der Kürze wegen ist hier die Bezeichnung alternirend beibehalten, obgleich es unbestimmt ist, ob während der Entladung entgegengerichtete Ströme auf einander folgen.

Den Beweis, dafs während der Entladung die Batterie im vorliegenden Falle keine negative Ladung annimmt, kann man durch den Knochenhauer'schen Versuch mit einer

getheilten Batterie führen. In der Hoffnung später hierüber sichere Resultate mittheilen zu können, will ich denselben hier übergehen und nur noch bemerken, dafs wir es hier trotzdem doch mit alternirenden Entladungen, wenn auch ganz anderer Art, zu thun haben können. Wenn nämlich bessere und schlechtere Leiter hinter einander im Schliefsungsbogen sich befinden, so wird die Entladung nicht mehr so einfach gedacht werden dürfen, wie wir oben angenommen hatten. Da aber die Innenseite der Batterie nie negativ wird während der Entladung, so kann es nicht auffallen, dafs man keine negativen Rückstände beobachtete. Solche erhielt ich noch bei einem Neusilberdraht von 5,0 Meter Länge (0^{mm},4 Dicke):

Schlagweite	8 Fl.	4 Fl.	2 Fl.	1 Fl.
0,05	+ 0,1 + 0,2	− 0,2 − 0,3	+ 0,6 + 0,6	+ 0,5
0,09	0 0	− 0,4	+ 0,6	+ 0,5
0,18	+ 0,1 0	− 0,3 − 0,4	+ 0,7	+ 0,5
0,27	− 0,1 − 0,2	+ 0,8 + 1,0	+ 0,8 + 0,9	+ 0,1 + 0,2
0,36	− 0,2	+ 1,4	+ 1,5	0 0
0,45	0 + 2,2	+ 1,7	+ 1,4	+ 0,1
0,54	+ 2,3	+ 2,0	+ 1,7	+ 0,4

Wurde die Schlagweite vergröfsert, so nahmen die Rückstandswerthe zu, blieben stets positiv, verriethen jedoch einen ähnlichen Charakter, wie wir ihn beim spiralförmigen Widerstande von 32 Meter Länge kennen gelernt haben (Tafel, S. 520 Columne 6).

Hr. Dr. Paalzow stellte mir einen Rahmen zur Disposition, auf welchem er 600 Meter Kupferdraht von 1^{mm},5 Dicke hatte *N*förmig aufspannen lassen. Aus den bei diesem Schliefsungsbogen beobachteten Rückständen läfst sich auch nicht die Anzahl von Alternationen erkennen, obgleich das Vorhandenseyn und ebenso die Zunahme bei vergröfserter Schlagweite wohl bemerkbar wird. Die Ablenkung im Hauptschliefsungsbogen wurde jetzt auch gemessen, weil sich die Schlüsse auf die Art der Entladung sicherer ziehen lassen.

Rückstände der Batterie bei einem Schliefsungsbogen von 600 Meter Kupferdraht, $1^{mm},5$ Dicke (*N*förmig).

Oberfläche.	8.			4.		
Schlagweite. *D.*	*A*	*R*	*Q*	*A*	*R*	*Q*
0,03	+3	+ 2,5	5,5	+2	+ 1	+3
»	+5,5	− 1	4,5	+1,4	+ 1,0	2,4
»	5,5	− 0,5	5,0	1,5	+ 1,0	2,5
0,06	6,5	+ 3,3	9,8	4	+ 2	6
»	7,5	+ 3,5	11,0	5,5	0	5,5
»				6	0	6
0,09	15	0	15	9	− 1	8
»	14	+ 1	15	7	+ 2	9
0,18	19	+ 4,5	23,5	9	+ 3	12
»	18	+ 3,8	21,8	9	+ 3,2	12,2
0,225	20	+ 5	25	11,5	+ 2,5	14
»	20	+ 5,5	25,5	11,0	+ 2,0	13
0,27	22	+ 6	28	12	+ 2,7	14,7
»	22	+ 6,5	28,5	13	+ 1,5	14,5
0,315	28	+ 3,2	31,2	15,5	+ 1	16,5
»	27,5	+ 2,5	30,0	15,5	+ 0,5	16,0
0,36	31	+ 3,5	34,5	17	+ 0,5	17,5
»	30,5	+ 4,0	34,5	17	+ 0,5	17,5
0,45	35,5	+ 5,0	40,0	20	+ 1,5	21,2
»	37	+ 4,5	41.5	18	+ 2,5	20,5
0,54	40	+ 6	46	22	+ 1,0	23,0
»	45	+ 0,6	45,6	21	+ 3,0	24
»	45	0	45			
0,63	45	+ 5	50	24	+ 0,6	24,6
	45	+ 5	50	25	+ 0,4	29,4
0,72	50	+ 5	55	25	+ 1	26?
	50	+ 4,5	54,5	25	+ 3,5	28,5
0,81	54	+ 7,5	61,5	28	+ 2	30
»	59	+ 2	61			
0,90	66	+ 1,5	67,5	32	+ 3,5	35,5
	66	+ 2	68			
0,99	64	+ 5	69	34	+ 4	38
	66	+ 4	70			
1,17	75	+ 6,5	81,5	37	+ 4	41
	78	+ 1	79	39	+ 1,5	40,5
1,35	86	+ 3	89	45	+ 2	47
	82	+ 5,5	87,5	45	+ 3	48
1,53	91	+ 7,5	98	46	+ 4	50
				47	+ 4,7	51,7
1,71	101	+ 8	109	52	+ 3	55
1,89	109	+ 6,5	115,5	56	+ 5	61
2,07	122	+ 3	125	60	+ 5	65
2,25	124	+ 8	132	63	+ 3,5	66,5
2,47	139	+ 3	142	71	+ 4	75
2,70	142	+11	153	72	+ 5,5	77,5
3,15	164	+ 9	173	86	+ 5,5	91,5
3,60	182	+ 9	192	97	+ 6	103

Wie man sieht, kommen auch hier bei kleineren Schlagweiten negative Rückstände vor, allein sichere Schlüsse über den Gang der Entladung lassen sich aus dieser Versuchsreihe nicht gewinnen. Ich glaubte deutlicher sprechende Resultate zu erhalten bei Einschaltung einer zweiten Funkenstrecke. Denn dafs diese Entladungen alternirende waren, unterlag schon deshalb keinem Zweifel, weil gleich Anfangs negative Rückstände, die *a priori* schon die Möglichkeit einer Alternation beweisen, beobachtet wurden, und auch Feddersen bei diesem Widerstande noch mehrere Alternationen hat zählen können. Die Rückstände können, wie wir uns oben überzeugt haben, bei zwei oder mehreren Funkenstrecken absolut gröfsere Werthe erhalten, und deshalb die negativen um so weniger verdeckt werden, wie es in der vorliegenden Versuchsreihe noch mehrfach geschieht, (wie z. B. bei $D = 0{,}54$ der Rückstand 0 bei acht Flaschen).

Als zweite Funkenstrecke benutzte ich eine kleine evacuirte Röhre, deren Elektroden aus Aluminium 10^{mm} von einander abstanden. Nachdem ich diese mit Wasserstoff gefüllt, und bis auf 2^{mm} Druck geleert hatte, wurde die Röhre zugeschmelzt und in den Schliefsungsbogen eingeschaltet. Diese kleine Röhre hatte die Eigenthümlichkeit, dafs man deutlich dreifache und selbst vierfache Entladungen unterscheiden konnte, indem das negative Licht jeder neuen Alternation sich mit einem intensiver leuchtenden Lichtkern abtrennte. Die dreifachen Erscheinungen habe ich notirt, die vierfachen nicht, weil sie unsicher waren, obgleich ich nie einen Widerspruch mit dem beobachteten Rückstandswerth habe wahrnehmen können.

Schliefsungsbogen, 600 Meter Kupferdraht (*N*förmig) mit Einschaltung einer evaçuirten Röhre.

Oberfläche.	8.				4.				2.				Periode
Schlagweite. *D.*	*A*	*R*	*Q*	Röhre	*A*	*R*	*Q*	Röhre	*A*	*R*	*Q*	Röhre	
0,00	10,5	+ 3	13,5	zweifach	11	− 4	7	einfach	4,5	− 1	3,5	einfach	I
0,03	18	− 6	12,0	einfach	5	+ 3	8	zweifach	3,5	+ 1,0	4,5	zweifach	
0,06	18	− 6,5	11,5	»	5	+ 3,5	8,5	»	4,8	− 1,5	3,3	einfach	
0,045	12	+ 7	19	zweifach	5,5	+ 4	9,5	»	3,5	+ 2,5	6	zweifach	II
»	12	+ 7	19	»	5,8	+ 4,2	9,6	»	3,8	+ 2,4	6,2	»	
0,09	13	+ 8	21	»	+ 7,0	+ 4,0	11,0	»	7	− 0,5	6,5	dreifach	
»	14	+ 7,5	21,5	»	6,0	+ 4,2	10.2	»	4	+ 2,3	6,3	zweifach	
0,13	27	− 4	23	dreifach	15	− 1	14	dreifach	9,0	− 1	8,0	dreifach	III
»	26	− 3,5	22,5	»	16	− 1,5	14,5	»	7	+ 1,5	8,5	altern.	
0,18	30	− 5	25	»	16,5	− 1	15,5	»					
»	21	+ 4,5	25,5	altern.	14	+ 2	16,0	altern.					IV
0,27	28	+ 3,5	31,5	»	14	+ 3	17	»	8,5	+ 1,5	10	»	
»	26,5	+ 5	31,5	»									
0,36	36	+ 4	40	»	22	− 1	21	»					V
»	31	+ 10	41	»	21	− 1	20	»					
»	38	+ 2	40	»									
0,45	46	− 1	45	»	26	− 1	25	»	10	+ 2,5	12,5	»	
»	50	− 4	46	»	25	− 1,5	23,5	»	12	+ 1,5	13,5	»	VI
0,54	54	− 3	51	»	26	+ 2	28	»	15	+ 0,3	15,3	»	
»	42	+ 7	49	»	25	+ 2	27	»	14,3	+ 1,4	15,7	»	

Oberfläche.	8.				4.				2.				Periode
Schlagweite. *D.*	*A*	*R*	*Q*	Röhre	*A*	*R*	*Q*	Röhre	*A*	*R*	*Q*	Röhre	
0,72	55	+ 5,5	60,5	altern.	28	+ 3,5	31,5	altern.	16	+ 2,0	18	altern.	
»	56	+ 5,0	61	»	29	+ 4	33	»	14	+ 3,0	17	»	
0,81	67	— 3	64	»	33	0	33	»	15,5	+ 3,5	19	»	VI
»	68	— 2,5	65,5	»	35	0	35	»					
0,99	68	+ 9	77	»	39	+ 1	40	»	20,5	+ 1	21,5	»	
»	78	— 3	75	»	38	+ 1	39	»	21,0	0	21,0	»	VIII
»	75,5	— 1	74,5	»									
1,35	88	+ 5	93	»	44	+ 5	49	»	23	+ 3,5	26,5	»	
»	92	+ 3,5	95,5	»	45	+ 4	49	»	23	+ 3,0	26,0	»	
1,71	102	+ 7,5	109,5	»	57	+ 2,0	59	»	30	+ 0,5	30,5	»	
»	106	+ 4	110	»	53	+ 2,5	55,5	»	29	+ 1,5	30,5	»	
1,89	119	— 1	118	»	60	+ 2,5	62,5	»	31	+ 1,5	32,5	»	IX
»	124	— 2	122	»	59	+ 4	63	»	33	0	33	»	
2,07	126	+ 4	130	»	63	+ 5	68	»	34,5	+ 1,5	36	»	X
»	115	+13	128	»	63,5	+ 4,5	68	»	33	+ 2,5	35,5	»	
2,25	131	+ 6	137	»	67	+ 4,0	71	»	33,5	+ 4	37,5	»	
»	134	+ 2	136	»					34	+ 3	37	»	
2,70	151	+ 8	159	»	83	+ 1	84	»	41	+ 1	42	»	
»	144	+15	159	»	77	+ 5	82	»	39	+ 2,5	41,5	»	
3,15	173	+ 7	180	»	90	+ 3	93	»	45	+ 2,5	47,5	»	
3,60	191	+ 9	200	»	100	+ 5	105	»	48	+ 4	52	»	

Vergleicht man diese Zahlen mit der vorhergehenden Versuchsreihe, so sieht man zunächst, dafs bei entsprechenden Schlagweiten die Ladungen der Batterie hier ohne Ausnahme gröfser sind, offenbar in Folge der Einschaltung der Röhre. Ferner sind die Rückstände fast ebenso häufig negativ wie positiv; bei nur zwei Flaschen werden die ersteren bei gröfserer Schlagweite meistentheils verdeckt. Ob die in der letzten Rubrik verzeichneten römischen Zahlen, die sich zunächst auf die Maxima und Minima der Rückstände beziehen, ebenso vielen Alternationen entsprechen, scheint mir bis Periode IV unzweifelhaft. Weiterhin müfsten zahlreichere Beobachtungen bei jeder Schlagweite angestellt werden. Der Werth 0,61 für den Coëfficienten m stimmt sehr gut mit den Rückständen überein, und würde allerdings beweisen, dafs die Anzahl von Alternationen mit Vergröfserung der Schlagweite rasch zunehmen mufs.

Ich bedauere, dafs ich keine Versuche mit längeren geraden Drähten aus Kupfer, sowie mit längeren schlechtleitenden Spiralen, etwa solchen aus Neusilber, habe anstellen können. Erst dann liefse sich entscheiden, in welcher Art die Spiralform die Art der Entladung beeinflufst. Dafs diese letztere nicht allein die negativen Rückstände und somit die Alternationen veranlafst, glaube ich bewiesen zu haben, einen neuen Beleg finden wir im folgenden Abschnitt.

II. Flüssige Widerstände.

Die meisten Versuche habe ich mit verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,25 angestellt, theils in verschlossenen Röhren, theils in offenen Gefäfsen. Bis zu einem Widerstande von 3 Decimeter Länge und $2^{mm},5$ Durchmesser habe ich noch negative Rückstände erhalten; bei gröfserem Widerstande war der Gang genau derselbe, wie beim längeren Neusilberdraht. Selbst da, wo die evacuirte Röhre nach Paalzow's Angaben eine Gränzschlagweite

zeigte zwischen einfachen Entladungen und alternirenden, d. h. solchen, wo auf der negativen Elektrode ein intensiv leuchtender Punkt auftrat, erhielt ich den auf Seite 537 besprochenen ganz analoge Resultate, weshalb ich hier die angestellten Versuchsreihen nicht speciell anführe.

Bei kurzem Schliefsungsbogen, wo nur der zur Verbindung der einzelnen Theile nothwendige Kupferdraht (4 Meter lang, 1^{mm} dick) sich im Schliefsungsbogen befand, und ein offenes Gefäfs mit verdünnter Schwefelsäure eingeschaltet war, erhielt ich folgende Beobachtungsreihe:

Rückstände der Batterie bei einem 4 Meter langen, 1mm,1 dicken Schliefsungsbogen (nothwendig) + verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25) 206mm lang, 26mm Durchmesser.

Schlagweite.	Flaschenzahl. 8.						4.					2.				1.				
0,04	+2,5	+2,8	+2,5	+2,7			−0,5	+1,4	−1,0	+1,5		−0,3	−0,4	−0,3	+0,9	+0,4	−0,3	−0,3	−0,3	*a*
0,08	+4,0	+0,5	+4,8	−1,2	−1,1		−0,8	−1,2	−0,9	−1,2		+1,0	+1,2	+1,2		+0,5	+0,4	−0,2	+0,4	*b*
0,12	−2,0	−1,8	−1,6	+2,2		*a*	+2,0	+1,7	+2,1			+1,1	+1,0	+1,0		+0,7	+0,5	+0,6		
0,16	−2,3	−2,1	+4,1	−2,2			+2,5	+2,2	+2,3			−0,4	−0,4	−0,4		+0,9	+0,9	0	+0,6	*c*
0,20	−2,4	−2,5	+3,5				+3,5	−0,2	−0,4	−0,3		−0,6	−0,5	+1,5	−0,4	−0,1	−0,1	+0,5	+0,5	
0,24	+0,2	+3,4	+3,5	+3,4		*b*	−0,6	−0,3	−0,5			0	+0,6	+0,9	+1,1	0	+0,6	0	+0,6	
0,28	+4,8	+4,3	+4,5				−0,2	+2,2	+1,6	+2,2		+1,2	+1,1	+1,3		+0,6	−0,1	+0,6		
0,32	+4,3	+5,1	+5,2	+4,5			−0,6	−0,6	−0,9	+2,2		+0,1	−0,2	−0,1		+0,6	+0,5			
0,36	+5,5	+5,8	−0,1	+0,1	0		−0,3	−0,6	+2,2	+2,3	+2,2	0	−0,2	−0,1	0	+0,5	+0,5	−0,1	0	
0,44	0	−0,2	−0,1			*c*	+2,0	+2,3	+2,5	+2,2		+0,2	−0,1	0	+0,7	+0,4	0	0		
0,50	0	−0,2	+0,1				+2,8	+2,7	+2,8			+0,1	0	+0,9	+1,2	0	0	+0,5		
0,60	0	−0,1	0	0	0		+3,0	+3,0	+2,8	+3,1		+1,1	+1,2	+1,1		0	+0,6	+0,5		
0,70	−0,6	−0,5	+4	−0,6			+0,1	+0,2	+0,2			+1,7	+1,6	0	+0,2	+0,1	+0,1	+0,8		
0,80	−0,1	+4,8	+5,1			*d*	+0,1	+0,2				0	+0,2	+0,2		0	+0,1	+0,8		
1,0	+5,5	+5,5	+5,1				−0,1	+0,1	+3,0			+0,1	0	+2,0		+0,8	+0,9	+0,8		
1,2	+6,2	+7,0	+2,1	+2,8			+0,1	+3,4	+3,7			+2,1	+2,0	+1,9		+0,3	+1,1	+1,1	+0,2	
1,4	+7,5	+7,8					+3,5	+4,3				+0,6	+0,6	+0,7		+0,4	+0,2	+0,3		
1,6	+2,4	+2,9				*e*	+4,0	+1,7	+1,5			+0,6	+0,8			+0,4	+0,3	+1,2		
1,8	+3,2						+4,1	+2,0				+1,0	+0,9	+0,9		+0,5	+1,3	+1,3		
2,0	+2,7	+2,0					+1,4	+1,2	+1,4			+1,2	+0,9	+1,0		+0,5	+1,4	+1,3		
2,5	+3,2						+3,5	+5,0				+1,5	+3,0	+3,1		+0,7	+1,9	+1,8		
3,0												+3,0	+3,8			+1,4	+1,9			
4,0												+2,3								

Leider konnte ich nicht gleichzeitig den Hauptstrom messen, da ich sonst eine beträchtliche Länge spiralförmigen Kupferdrahts im Schliefsungsbogen gehabt hätte. Nachdem ein Maximum oder Minimum erreicht worden war, wurde mit einem Buchstaben der Eintritt einer neuen Periode bezeichnet. Von den auffallend grofsen positiven Rückständen, selbst da, wo solche so eben eintreten, so wie von der Abnahme der negativen, gilt das bereits früher gesagte: Der Ueberschufs an freier positiver Elektricität verdeckt um so mehr die negativen Rückstände, je kürzer der Schliefsungsbogen [1]).

Bei acht Flaschen sind die fünf angedeuteten Perioden nicht zu verkennen. Allein es läfst sich hier nicht entscheiden, ob die ersten positiven Rückstände einer einfachen oder alternirenden Entladung, die ersten negativen Rückstände bei vier Flaschen dreifachen oder einfachen Entladungen entsprechen. Eine eingeschaltete Röhre würde die Möglichkeit geben, genau die Anzahl von Alternationen zu bestimmen, sobald man die von Paalzow gegebenen Merkmale für das Eintreten der ersten alternirenden Entladung benutzt. Nach diesen Versuchen zu urtheilen, würde die Constante m von der Capacität der Batterie wesentlich abhängen, wie auch aus der Thomson'schen Arbeit folgt.

Ich wiederholte obige Versuchsreihe mit Einschaltung des 600 Meter langen geradlinig gespannten Kupferdrahts.

Schliefsungsbogen: 600 Meter Kupferdraht, 1^{mm} dick, + verdünnte Schwefelsäure, (spec. Gew. 1,25) 206^{mm} lang, 26^{mm} Durchmesser. Acht Flaschen.

Schlagweite.	Rückstand.		Schlagweite.	Rückstand.	
0,04	+3,5 −3,2 +2,2		0,90	+5	
0,09	+3,2 +3,9 +3,5		1,08	+6	
0,18	+4,8 +5,1		1,26	+7,5	
0,29	−3 +3 +4,2 +4,1		1,44	+7,2	
0,36	−0,1 −0,1	*a*	1,62	+5	*c*
0,45	0 −0,1		1,80	+6,5	
0,54	−0,2 −0,7		1,98	+3,5	
0,63	+4,5 −0,9 −0,2		2,16	+8	
0,72	−0,6 −1,4 +4,5		2,34	+3,5 +8	
0,81	+5 +5,2	*b*			

1) Riefs, Lehre von der Reibungselektricität Bd. II, §. 646.

Wir haben nicht mehr fünf, sondern nur drei Perioden bei gleich hoher Schlagweite erreicht; durch die Verlängerung des Schliefsungsbogens sind *m* und *n* kleiner geworden.

Nach seiner letzten Abhandlung zu schliefsen, hat Dr. Feddersen bei kurzem Schliefsungsbogen und flüssigen Widerständen, das Funkenbild, das durch den rotirenden Spiegel auf einer matten Glastafel entworfen wird, nicht in Partialentladungen auflösen können. Der Beweis, dafs auch dann die Entladungen alternirend sind, ist durch vorstehende Versuchsreihe gegeben.

Da sowohl hier als bei sämmtlichen früheren Beobachtungen stets die Alternationen mit der Schlagweite zunehmen, so mufs ich den Begriff eines Gränzwiderstandes, wie ihn Dr. Feddersen aufgestellt hat, gänzlich läugnen; es giebt nach den bisher mitgetheilten Versuchen keinen Widerstand, bei welchem nur einfache Entladungen vorkommen, denn bei gehörig vergröfserter Schlagweite tritt doch eine Alternation ein, wie auch Paalzow schon behauptet hat [1]).

Allerdings habe ich bei Neusilberdrähten über 10 Meter Länge ($0^{mm},24$ dick) keine negativen Rückstände mehr erhalten, und ebenso wenig bei verdünnter Schwefelsäure von 300^{mm} Länge und 2^{mm} Durchmesser. Deshalb aber ist doch mit solchen Widerständen keineswegs eine derartige Gränze erreicht. Denn erstens haben wir schon oben gesehen, dafs da, wo die evacuirten Röhren eine andere Art von Entladungen verriethen, auch die Rückstände einen anderen Gang verfolgten, und es blieb dahingestellt, ob hier alternirende Entladungen stattfinden; man kann solche aber stets durch Einschaltung metallischer Drähte von gewisser Länge unzweideutig erhalten. Wurde in den Schliefsungsbogen aufser den 60000 Metern Kupferdraht, die allein schon nach Feddersen's Resultaten den Gränzwiderstand übertreffen, eine Röhre mit verdünnter Schwefelsäure von 1^{mm} Durchmesser und 2055^{mm} Länge gebracht,

1) Pogg. Ann. Bd. CXII, S. 579.

so erhielt ich wiederum negative Rückstände, die das Vorhandenseyn alternirender Entladungen bewiesen.

Flaschenzahl.	Die Schlagweite.	Die Rückstände.
8	0,30mm	+24 +23 +0 +2
»	0,35	— 0,5 — 3
»	0,40	— 1,5 — 1,8

d. h. bei einer verhältnifsmäfsig kleinen Schlagweite negative Rückstände, während Feddersen verdünnte Schwefelsäure von 1mm Dicke und 58mm Länge als Gränzwiderstand schon für eine Flasche angiebt [1]).

Ich habe nur diese wenigen Zahlen zum Beweise angeführt, weil mir die Combination von verschiedenartigen Widerständen von besonderem Interesse zu seyn scheint, und einer specielleren Untersuchung bedarf.

Das Galvanometer.

Zum Schlufs theile ich noch eine Reihe von Beobachtungen mit, die ich zur Controle der Angaben des Galvanometers angestellt habe.

Vergleicht man nämlich die Ladungen Q, die durch Summirung der Ablenkungen im Hauptentladungsstrom A und den Rückstand R gewonnen wurden, in verschiedenen Versuchsreihen mit einander, so findet man von einander ein wenig abweichende Werthe bei gleichen Schlagweiten. Da die bisher mitgetheilten Reihen an verschiedenen Tagen angestellt waren, so liefs sich hieraus kein sicherer Schlufs ziehen über die Brauchbarkeit des Instruments.

Es wurden deshalb bei vier verschiedenen Schlagweiten, mit Veränderung der Batterieoberfläche, die Ablenkungen gemessen mit Einschaltung solcher Widerstände, dafs die gröfste Verschiedenheit der Art, sowohl in Betreff der Alternationen, als der Dauer der Entladung erhalten wurde.

1) Pogg. Ann. Bd. 113, S. 462.

Die Ladung der Batterie Q wird, unabhängig vom Schliefsungsbogen, $= A$ (Ablenkung des Galvanometers, im Hauptschliefsungsbogen) $+ R$ (Ablenkung durch den Rückstand) gefunden.

Schliefsungsbogen: Galvanometerspiralen +:			I. 7 Meter. Kupferdraht, 0mm,8 dick.			II. 60000 Meter. Kupferdraht, 0mm,2 dick.			III. Verdünnte Schwefelsäure (1,25 spec. Gew.). 1,05 M. lang, 0mm,8 dick.			IV. Destillirtes Wasser. Röhre 220mm lang, 10mm,1 dick.			V.
No.	D. Schlagweite.	Flaschenzahl.	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	Mittleres Q
1	1mm	8	73	+0,3	73,3	87	−14,0	73,0	60	+12,2	72,2	41	+31,5	72,5	
2			68	+4,8	72,8	88	−14,5	73,5	60	+12,0	72,0	50	+23	73,0	
3			73	+0,4	73,4	86,0	−13,8	72,2	59	+12,4	71,4	50	+23,5	73,5	72,55
4			72,5	+0,5	73,0	85,5	−13,9	71,6	60	+12,9	71,9	49,5	+23,0	72,5	
5			64,5	+7,5	72,0	86,8	−14,3	72,5	59,5	+13,1	72,6	52	+20,0	72,0	
6	2mm	4	63	+1,2	64,2	57	+ 8,5	65,5	55	+ 8,8	63,8	43	+21	64,0	
7			59,5	+4,5	64,0	55	+ 8,7	63,7	54	+ 9,2	63,2	42,5	+20,8	63,3	
8			57,5	+5,5	63,0	56	+ 8,8	64,8	54	+ 9,7	63,7	43,2	+21	64,2	63,89
9			63	+1,2	64,2	57	+ 8,5	65,5	56	+ 8,7	64,7	44,0	+21,5	65,5	
10			63	+1,3	64,3	56	+ 9,2	65,2	55	+ 8,3	63,3	44,0	+21	65,0	

Schliefsungsbogen: Galvanometerspiralen +:			I. 7 Meter. Kupferdraht, 0mm,8 dick			II. 60000 Meter. Kupferdraht, 0mm,2 dick.			III. Verdünnte Schwefelsäure (1,25 spec. Gew.) 1,05 M. lang, 0,8 dick.			IV. Destillirtes Wasser. Röhre 220mm lang, 10mm,1 dick.			V.
No.	D. Schlagweite.	Flaschenzahl.	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	A	R	Q	Mittleres Q
11	3mm	2	43	+2,8	45,8	47	+0,7	47,7	42	+5,2	47,2	39	+7,5	46,5	
12			43	+3,3	46,3	45	+2,5	47,5	42	+5,5	47,5	40	+8,0	48,0	
13			45	+2,0	47,0	38	+8,5	46,5	43	+4,6	47,6	39	+7,3	46,3	
14			46,5	+1,5	48,0	48	0,0	48,0	42	+5,3	47,3	39,5	+7,7	47,2	47,17
15			45	+2,0	47,0	46	+2,2	48,2	42,8	+5,0	47,8	39,0	+8,2	47,2	
16			43	+3,0	46,0	47	+0,5	47,5	42,3	+5,2	47,5	38,5	+8,0	46,5	
17	4mm	1	26,5	+2,5	28,5	30	−1,1	28,9	24,5	+3,4	27,9	23,5	+4,5	28,0	
18			26,2	+2,0	28,2	30	−1,5	28,5	25,0	+2,8	27,8	23,5	+4,9	28,4	
19			27,5	+2,0	29,5	30,5	−1,0	29,5	24,0	+3,5	27,5	24,0	+4,5	28,5	28,55
20			26,5	+2,3	28,8	32,8	−2,5	30,3	25,0	+3,4	28,4	24,0	+4,0	28,0	
21			26,0	+1,5	27,5	30,5	−1,8	28,7	26,5	+2,9	29,4	23,5	+5,0	28,5	
22			26,3	+2,0	28,3	30,0	−2,4	27,6	25,0	+3,5	28,5	24,0	+5,0	29,0	

Mit 2400 Meter Neusilberdraht ($0^{mm},24$ dick) erhielt ich der Columne III ganz ähnliche Werthe.

Eine solche Uebereinstimmung hatte ich in der That selbst nicht erwartet. Die Schwankungen des Q in den verschiedenen Columnen finden sich bei unveränderter Schlagweite auch bei ein und demselben Widerstande und sind nicht zu vermeiden.

Ich mache nur noch aufmerksam auf die grofsen Unterschiede für A in Columne II und IV. In letzterer wurde der Rückstand merklich kleiner, nachdem die erste Entladung durch das Wasser gegangen war. In No. 11 bis 16 der Columne II haben wir genau die Gränzschlagweite zwischen zweifachen und dreifachen Entladungen. Ebenso lehrreich sind die inconstanten Rückstände in Columne I, wo der gröfseren Ladung stets eine Entladung entspricht, die eine Alternation mehr hatte. Die Beobachtungen in Columne III zeigen nur sehr geringe Schwankungen.

Ehe das Galvanometer zu messenden Versuchen angewandt wird, müfste eigentlich die Angabe desselben mit einem Sinuselektrometer verglichen werden, mit welchem man Q und R direct messen kann. Leider stand mir ein solches nicht zu Gebote, und ich mufste mich mit der vorliegenden Selbstcontrole des Instruments bescheiden, was ich um so mehr durfte, als es sich nicht um die Ermittlung physikalischer Constanten in der vorliegenden Arbeit handelte. Mit der Maafsflasche zusammen ist das Galvanometer nicht gut zu gebrauchen, weil der Magnetspiegel durch den Ladungsstrom im äufseren Schliefsungsbogen und den schwachen entgegengesetzten Strom bei jeder Entladung der Maafsflasche in Schwankungen versetzt wird, die eine sichere Beobachtung verhindern.

Zum Vergleich mit Lufthermometerbeobachtungen sind die Galvanometerangaben auch nicht ohne Weiteres geeignet, wie aus einem Blick durch folgende Betrachtung erhellt:

Clausius [1]) hat bewiesen, dafs »die Summe aller durch

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXVI, S. 337.

eine elektrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen gleich der dabei eingetretenen Veränderung des Potentials der gesammten Elektricität auf sich selbst ist.«

Bezeichnen wir mit Clausius das Potential einer mit der Elektricitätsmenge Q geladenen Leidener Batterie auf sich selbst mit $-W$, und nach einer Entladung der Batterie den Rückstand mit R, das Potential desselben auf sich selbst mit W_r, so ist (siehe daselbst Seite 352 und 359)

$$W - W_r = a\,(Q^2 - R^2),$$

wo a bei unveränderter Oberfläche eine constante Zahl bedeutet. Die Ablenkung des Galvanometers ist jetzt

$$A = Q - R.$$

Sey der Rückstand nach n vollständigen Alternationen $= Q_n$ so ist die Erwärmung eines Stückes im Schliefsungsbogen nach $(n-1)$ Alternationen, bei passend gewählter Einheit für θ,

$$\theta_{n-1} = Q^2 - Q^2{}_{n-1}$$

und

$$A_{n-1} = Q - Q_{n-1};$$

nach n Alternationen

$$\theta_n = Q^2 - Q^2{}_n$$

und

$$A_n = Q - Q_n$$

folglich θ_n stets $> \theta_{n-1}$, aber $A_n \lessgtr A_{n-1}$, je nachdem n gerade oder ungerade, weil im ersten Falle Q_{n-1} eine negative Zahl ist. Mithin kann einer kleineren Ablenkung im Hauptschliefsungsbogen eine gröfsere Erwärmung im Luftthermometer, ferner ein und derselben Ablenkung A eine verschiedene Erwärmung entsprechen.

Sey z. B. beobachtet

$$A = +20,\ R = 0,$$

so wäre

$$A + R = Q = 20 \text{ und } \theta = 40{,}0,$$

bei passender Einheit für θ; aber für $A = +20\ R = +4$

$$Q = 24 \text{ und } \theta = 56{,}0.$$

Dagegen für $A = +16$, $R = +4$, wiederum

$$Q = 20, \text{ aber } \theta = 38{,}4$$

und für $A = +24$, $R = -4$

$$Q = 20, \text{ und } \theta = 38{,}4$$

folglich bei $A = 24$ und 16 dieselbe Erwärmung 38,4, und bei $A = 20$ die stärkeren Erwärmungen 40,0 und 56,0.

Diese Berechnungen wären nur zulässig, wenn alle Arbeit in Wärme umgesetzt wird, und die Entladung in einem Augenblick momentaner Ruhe, d. h. am Ende einer vollständigen Alternation abbricht. Die Erwärmung ist dann durch die Galvanometerbeobachtungen A und R ausgedrückt:

$$\theta = A^2 + 2AR,$$

wo in R das Zeichen der Elektricität zu berücksichtigen ist.

Um aber diese Formel experimentell prüfen zu können, müfste man den Ueberschufs an positiver Elektricität, der ein nicht leicht zu ermittelndes Correctionsglied in die Rückstandswerthe bringt, kennen.

Nach Thomson [1]) ist ferner

$$-\tfrac{1}{2}\partial\left(\frac{q^2}{c}\right) = \tfrac{1}{2}\partial(A\gamma^2) + k\gamma^2\,\partial t$$

wo q die im Innern der Batterie während der Entladung befindliche Elektricitätsmenge, γ die Intensität zur Zeit t in irgend einem Querschnitt des Schliefsungsbogens oder die Geschwindigkeit bedeutet, mit welcher die Ladung der Batterie mit der Zeit t sich ändert, also $= \frac{\partial q}{\partial t}$ ist. c, A und k sind Constanten. Wenn wir beim Beginn der Entladung.

$$t = 0,\ q = Q \text{ und } \gamma = 0,$$

ferner für $t = t_n$

$$q = Q_n, \text{ und } \gamma = \gamma_n$$

setzen, so ist

$$\tfrac{1}{2}c(Q^2 - Q^2{}_n) = \tfrac{1}{2}A\gamma^2 + \int_0^{t_n} k\gamma^2\,\partial t.$$

In dem von Clausius betrachteten Falle ist (S. 344) $\gamma_n = 0$, und so folgt dann auch aus dieser Gleichung die Erwärmung

$$\theta = \int_0^{t_n} k\gamma^2\,\partial t = a(Q^2 - Q_n{}^2).$$

1) *Phil. Magaz. June* 1853.

Wenn aber bei einem Schliefsungsbogen, bei welchem unzweifelhaft alternirende Entladungen stattfinden müfsten, die letzte Alternation unvollständig ist, so wird $\frac{1}{2}A\gamma_n^2$ durch den Einflufs der Funkenstrecke verbraucht werden, und für das Luftthermometer verloren gehen, so dafs dann die beobachtete Erwärmung nicht mit der aus den Galvanometerangaben berechneten stimmen könnte.

Die Möglichkeit solcher Störungen leuchtet auch aus den Versuchen von Riefs [1]) deutlich hervor, welche Clausius [2]) in der citirten Abhandlung ausführlich bespricht.

Schliefslich noch mache ich darauf aufmerksam, dafs mir das Galvanometer ganz dazu geeignet erscheint, die Abhängigkeit der Ladung der Batterie von der Schlagweite und der Form der Elektroden zu bestimmen. Aus den vorliegenden Versuchsreihen wage ich nichts hierüber auszusagen, da zahlreichere Beobachtungen bei jeder Schlagweite hätten angestellt werden müssen. Die Ladung der Batterie bei sehr kleinen Schlagweiten war stets auffallend grofs. Von gröfstem Interesse wäre ferner eine neue Untersuchung über die Magnetisirung von Stahlnadeln mit gleichzeitiger Beobachtung der Rückstände.

Fassen wir die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergeben sich folgende Thatsachen, von denen einzelne bereits auf anderem Wege gefunden waren.

1. Bei Entladung der Leidener Batterie durch eine Funkenstrecke kann der Rückstand derselben sowohl gleichnamige als ungleichnamige Elektricität mit der ursprünglichen Ladung der Batterie haben.

2. Der Rückstand ist in vielen Fällen ein Prüfungsmittel für die Art der Entladung.

3. Diese ist abhängig vom Schliefsungsbogen, der Dichtigkeit der Ladung und der Funkenstrecke.

4. Nimmt die Dichtigkeit der Batterie mit der Schlagweite stetig zu, so wächst im Allgemeinen auch die Anzahl von Alternationen mit dieser.

1) Lehre von der Reibungselektricität Bd. I, §. 442.

2) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 357.

5. Das Verhältnifs zweier auf einander folgender Maxima der Ladung entgegengesetzten Zeichens m nimmt mit abnehmendem Widerstande zu, und hängt auch von der Capacität der Batterie ab.

6. Einfache so wie alternirende Entladungen können »vollständig« oder »unvollständig« seyn. Bei ersteren hat die letzte Alternation das dem Coëfficienten m entsprechende Maximum der Ladung erreicht, der Rückstand ist dann bei ungerader Anzahl von Alternationen ungleichnamig mit der ursprünglichen Ladung (die erste Partialentladung ist hierbei als erste Alternation gedacht), bei gerader Anzahl gleichnamig.

7. Die Anzahl von Alternationen hängt vom Coëfficienten m, der Oberfläche der Batterie und der Beschaffenheit der Funkenstrecke ab. Ein bestimmtes Abhängigkeitsgesetz läfst sich nicht aussprechen, da die Form der Elektroden wesentlich von Einflufs ist (s. Seite 529). Im Allgemeinen beginnen die alternirenden Entladungen bei um so kleinerer Schlagweite, je kleiner die Oberfläche. (Die einzige Ausnahme hiervon bildete die Versuchsreihe mit den 60000 Metern Kupferdraht mit Eisenkern.) Je kleiner der Widerstand, um so gröfser die Anzahl von Alternationen bei derselben Schlagweite.

8. Bei gröfseren Schlagweiten namentlich, können die ihrem Wesen nach negativen Rückstände durch mehrere Gründe verdeckt werden, 1) durch den Ueberschufs an freier positiver Elektricität auf der inneren Belegung, 2) durch die Verbindung der Batterie mit dem Conductor, 3) durch den »wiederauftretenden« oder »verborgenen« Rückstand. Je gröfser die Oberfläche, um so geringer ist der durch die beiden ersten Umstände hervorgebrachte Fehler.

9. Sowohl bei geradlinigen Drähten als bei flüssigen Widerständen kommen negative Rückstände vor, die Aufschlufs geben über die Anzahl von Alternationen und den Coëfficienten m.

10. Bei schlechter leitendem Schliefsungsbogen, (Flüssigkeiten, dünnem Neusilberdraht) nimmt die Batterie von

einer gewissen Gröfse des Widerstandes an, keine negative Ladung mehr an. Ob trotzdem die Entladung eine alternirende, blieb dahingestellt. Auch bei diesen Widerständen konnten durch Hinzufügung langer gutleitender Drähte wiederum unzweifelhaft alternirende Entladungen mit negativen Rückständen erhalten werden.

11. Bei spiralförmigen metallischen Drähten ist die *Dauer der Entladung* vom Widerstande und der Dichtigkeit abhängig. Es findet bei einer gewissen von eben dem Widerstande abhängigen Schlagweite ein plötzlicher Sprung statt, so dafs die Entladungen *von kurzer Dauer* (bei gröfseren Schlagweiten) mindestens um das 30- bis 50fache der Zeit von denen *von langer Dauer* (bei kleinen Schlagweiten) abweichen. Jede von beiden Arten nimmt innerhalb ihrer Gränzen mit der Schlagweite an Dauer zu.

12. Durch künstliche Vergröfserung der Funkenstrecke während der Entladung können eine oder mehrere Alternationen verschwinden. Bei Entladung *von kurzer Dauer* erhielt man durch den bezüglichen Versuch die Möglichkeit, das Maximum der ersten negativen Ladung der Batterie unmittelbar zu beobachten, und den Coëfficienten m auf eine neue Art zu bestimmen. Dafs auch Entladungen von kurzer Dauer durch die künstlich vergröfserte Funkenstrecke verändert werden, blieb ungewifs, wurde aber wegen der dabei beobachteten Rückstände als wahrscheinlich hingestellt.

13. Zwei Galvanometer, die in ein und demselben Schliefsungsbogen bei *einer* Schlagweite gleiche Ablenkungen gaben, thaten dasselbe bei allen anderen. Wurde das eine im Hauptschliefsungsbogen eingeschaltet, und die Ablenkung A durch den Entladungsstrom beobachtet, ferner der Rückstand R mit dem anderen Galvanometer beobachtet, so ergab sich die Ladung $Q = A + R$, bei jedwedem Schliefsungsbogen und jeder Art von Entladung, der theoretischen Forderung gemäfs, dafs die Ablenkung stets $= \int_0^\tau i\partial t$ ist, wo $i\partial t$ diejenige Elektricitätsmenge ist, die

in der Zeit ∂t durch einen Querschnitt des Schliefsungsbogens flofs.

14. Die Einschaltung einer evacuirten Röhre in den Schliefsungsbogen vergröfsert die Ladung der Batterie um einen bei allen Schlagweiten nahezu gleichen Werth, d. h. die Entladung beginnt bei einer etwas gröfseren Dichtigkeit der Elektricität.

15. Die durch den Rückstand gewonnenen Kriterien widersprachen in keinem einzigen Falle den von Dr. Paalzow für die Lichterscheinungen gegebenen Kennzeichen für die Art der Entladung.

II. *Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose.*

Ueber die Bestimmung des Cyans.

(Schlufs.)

Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid.

Während man leicht die Menge des Quecksilbers im Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff bestimmen kann, ist die richtige Bestimmung des Cyans in demselben mit den allergröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Aber die Bestimmung des Cyans im Cyanquecksilber ist deshalb von Wichtigkeit, weil wie weiter unten gezeigt werden wird, aus vielen Cyanverbindungen das Cyan am besten abgeschieden wird, wenn man es an Quecksilber bindet.

Die richtige Bestimmung des Cyans in Cyanquecksilber gelang erst nach einer langen Reihe von fruchtlosen Versuchen. Da diese nicht ganz ohne Interesse sind, so soll ihrer kurz Erwähnung geschehen. Alle diese Versuche sind von Hrn. Finkener angestellt worden, und nur sei-

ner beharrlichen Ausdauer ist es zuzuschreiben, dafs endlich günstige Resultate erhalten wurden.

Wenn man Schwefelwasserstoffwasser selbst zu einer verdünnten Lösung des Quecksilbercyanids hinzufügt, so entweicht sogleich etwas Cyanwasserstoffsäure, wie man diefs deutlich durch den Geruch bemerken kann. Fügt man zu der Lösung des Cyanids zuerst einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak, wodurch bekanntlich kein Niederschlag bewirkt wird, darauf Schwefelwasserstoffwasser, und sodann schnell salpetersaures Silberoxyd, so scheidet sich zwar ein Gemenge von Schwefelsilber und von Schwefelquecksilber aus, während das Cyansilber im Ammoniak gelöst bleibt, und aus der filtrirten Lösung durch Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt werden kann. Aber durch die Einwirkung des Schwefelquecksilbers auf die ammoniakalische Lösung des Cyansilbers bildet sich wiederum Quecksilbercyanid, das sich im Ammoniak auflöst, und Schwefelsilber. Man erhält daher eine auffallend geringe Menge des Cyans als Cyansilber, und wenn man in dem Gemenge von Schwefelquecksilber und von Schwefelsilber die Menge des Quecksilbers bestimmt, (indem man dasselbe mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und von chlorsaurem Kali behandelt, und in der filtrirten Lösung das Quecksilber bestimmt), so erhält man oft nur etwas mehr als die Hälfte von der Menge, die man erhalten sollte.

So wurden aus 0,7370 Grm. des Quecksilbercyanids durch Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas, Zusetzen von Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd nur 0,1090 Grm. Cyansilber und 0,3645 Grm. Quecksilberchlorür erhalten, oder nur 13,91 Proc. Cyan und 52,92 Proc. Quecksilber von den im Salze enthaltenen Mengen Cyan und Quecksilber.

Aus einer Lösung von 1,152 Grm. Quecksilbercyanid wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Ehe dasselbe im Ueberschufs hinzugesetzt worden war, konnte man einen Geruch nach Cyanwasserstoffsäure deutlich wahrnehmen. Die mit etwas Salpetersäure versetzte

Flüssigkeit wurde in einen Ueberschufs einer salpetersauren Silberoxydlösung filtrirt. Durch Ammoniak wurde das Schwefelsilber vom Cyansilber getrennt, und letzteres durch Salpetersäure gefällt. Das Cyansilber gab nach dem Glühen 0,739 Grm. Silber. Diese entsprechen 0,1779 Grm. Cyan oder nur 15,44 Proc. Es wurden also in diesem Versuche nur drei Viertel von dem Cyan, das im Cyanide enthalten war, erhalten.

Es wurden ferner aus der Lösung von 0,9935 Grm. des Quecksilbercyanids, die mit etwas Salpetersäure versetzt worden war, das Quecksilber gefällt. Zu der filtrirten Lösung wurde sogleich eine Lösung von salpetrichtsaurem Kali hinzugefügt, um den Schwefelwasserstoff zu zerstören und darauf sogleich eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Der gefällte Schwefel und das Cyansilber wurden gemeinschaftlich filtrirt, und sodann erst an der Luft, und dann in einem Wasserstoffstrome geglüht. Es wurden 0,426 Grm. Silber erhalten, die aber nur 50,03 Proc. des Cyans entsprechen, das hätte erhalten werden sollen.

Wenn man, nachdem die Lösung des Quecksilbercyanids mit Ammoniak versetzt durch Schwefelwasserstoff zersetzt worden ist, eine Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd hinzufügt, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören, so wird mit dem Schwefelcadmium auch Cyancadmium gefällt, so dafs man in der filtrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd lange nicht die ganze Menge des Cyans als Cyansilber erhält. Aus 0,943 Grm. Quecksilbercyanid wurde auf diese Weise Cyansilber erhalten, das nach dem Glühen nur 0,544 Grm. Silber gab. Diese Menge entspricht aber nur 67,30 Proc. des im Salze enthaltenen Cyans.

Man erhält eben so wenig aus ähnlichen Gründen genaue Resultate, wenn man eine Lösung des Quecksilbercyanids mit frisch gefälltem Schwefelcadmium behandelt. Dasselbe wird sogleich dunkel gefärbt, und wenn man die Einwirkung durch eine geringe Erwärmung beschleunigt, so wird es schwarz, zugleich aber auch entsteht ein Geruch von Cyanwasserstoffsäure.

Das Ammoniak verhindert die Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure nicht vollständig. Diefs geschieht zwar durch Kalihydrat; wendet man aber dasselbe bei diesen Versuchen an, so treten grofse Schwierigkeiten hinsichtlich der Abscheidung des Schwefelquecksilbers ein. Das Schwefelquecksilber ist zwar in Kalihydratlösung auch beim Kochen vollständig unauflöslich, aber in einem Ueberschufs von Schwefelkalium löslich. Aus dieser Lösung kann es durch vieles Wasser gefällt werden, besonders wenn kein, oder nur sehr wenig freies Kalihydrat zugegen ist, in welchem die Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium löslich ist.

Eine Lösung von 1,4475 Grm. Quecksilbercyanid in etwa der 100fachen Menge Wasser wurde mit einem Ueberschufs einer Lösung von Schwefelkalium versetzt. Dieselbe war auf die Weise bereitet, dafs durch eine Lösung von Kalihydrat (die von aller atmosphärischen Luft durchs Kochen befreit worden war) Schwefelwasserstoffgas beim völligen Ausschlufs der Luft bis zur Sättigung geleitet, und diese Lösung dann mit einem gleichen Volumen luftfreier Kalilösung vermischt wurde. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit Ammoniak versetzt. Aus der von Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit wurde durch Uebersättigung vermittelst Salpetersäure Cyansilber gefällt, welches durchs Glühen in metallisches Silber verwandelt wurde. Es wurden 1,197 Grm. davon erhalten. Diese entsprechen 96,48 Proc. des im angewandten Salze enthaltenen Cyans. Keine Untersuchung hatte bis jetzt ein so der Wahrheit sich näherndes Resultat gegeben, obgleich der Verlust an Cyan doch immer bedeutend genug war. Als aber der Versuch wiederholt wurde, und zwar auf dieselbe Weise, wurden aus 1,3095 Grm. des Quecksilbercyanids nur 1,053 Grm. Silber erhalten. Diese entsprechen nur 93,81 Proc. des im angewandten Salze enthaltenen Cyans.

Bei einem neuen Versuche wurden zu der Lösung des Quecksilbercyanids vor dem Zusatze des Schwefelkaliums

Kalihydratlösung hinzugefügt. Das Schwefelquecksilber liefs sich nicht vollkommen klar filtriren. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Ammoniak und salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt. Von 1,3015 Grm. Quecksilbercyanid wurde Cyansilber erhalten, das durchs Glühen 0,9270 Grm. metallisches Silber lieferte, also nur 83,10 Proc. von dem im angewandten Salze enthaltenen Cyan entsprechend.

Als bei einem neuen Versuche 1,3400 Grm. des Quecksilbercyanids in einer gröfseren Menge von Wasser aufgelöst wurden, wurden auf dieselbe Weise 1,0820 Grm. metallisches Silber erhalten. Diese Menge entspricht 94,20 Proc. des im Salze enthaltenen Cyans. Bei einem anderen Versuche hingegen, als die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit gleich in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd filtrirt wurde, gaben 1,3085 Grm. Quecksilbercyanid nur 0,9510 Grm. metallisches Silber, 84,79 Proc. von dem im angewandten Salze enthaltenen Cyan entsprechend.

Bei den drei letzten Versuchen wurde Schwefelkalium angewandt, das unterschwefligsaures Kali enthielt.

Der Grund, weshalb bei allen diesen zuletzt angeführten Untersuchungen Resultate erhalten wurden, die sich nicht einmal entfernt der Wahrheit nähern, ist der, dafs durch Schwefelkalium, auch wenn dasselbe im möglichst kleinen Ueberschusse zur Qecksilbercyanidlösung gesetzt wird, das Quecksilber als Schwefelquecksilber nicht ganz vollständig gefällt werden kann, selbst wenn das Ganze mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist. Diefs geschieht erst durch Uebersättigung mit einer Säure. Man kann daher bei diesen Analysen die Menge des Quecksilbers nicht aus dem erhaltenen Schwefelmetall auch nur mit annähernder Genauigkeit bestimmen. Wird zu der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit, welche Cyankalium, etwas Schwefelkalium und etwas Schwefelquecksilber enthält, salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak hinzugefügt, so bildet sich zwar Cyansilber, aber durch das vorhandene Schwefelquecksilber

zersetzt sich dasselbe, wie schon oben angeführt worden, in Schwefelsilber und Quecksilbercyanid, das sich gemeinschaftlich mit der gröfsten unzersetzten Menge des Cyansilbers in Ammoniak auflöst. Durch Uebersättigung der filtrirten Lösung vermittelst Salpetersäure wird nur das gelöste Cyansilber gefällt.

Je weniger Ueberschufs von Schwefelkalium zur Lösung des Quecksilbercyanids hinzugefügt und in je mehr Wasser das Salz aufgelöst wurde, desto mehr scheidet sich Schwefelquecksilber aus und desto gröfser wird die Menge der erhaltenen Cyansilbers.

Da nun Schwefelammonium bei Abwesenheit von Kalihydrat das Schwefelquecksilber nicht im Mindesten aufzulösen vermag, so wurde noch ein Versuch mit demselben angestellt. Eine Lösung von 1,3595 Grm. Quecksilbercyanid wurde mit frisch bereitetem Schwefelammonium gefällt. Dasselbe war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit bereitet worden, welche nach der Sättigung mit einem gleichen Volumen von Ammoniakflüssigkeit vermischt wurde. Mit der filtrirten Flüssigkeit wurde so wie früher verfahren. Sie wurde mit Ammoniak und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, und aus der ammoniakalischen Lösung das Cyansilber durch Uebersättigung mit Salpetersäure gefällt. Nach dem Glühen desselben wurden 0,783 Grm. Silber erhalten, die nur 67,19 Proc. von dem Cyan entsprechen, das im angewandten Salze vorhanden war.

Die Ursache des schlechten Resultates ist die, dafs Ammoniak die Cyanwasserstoffsäure nicht so bindet, dafs nichts davon entweicht. Diefs wird durch Kalihydrat bewirkt, aber auch nur durch einen nicht zu geringen Ueberschufs desselben. Eine Auflösung von Cyankalium riecht bekanntlich nach Cyanwasserstoff.

Es wurde daher eine Lösung von Quecksilbercyanid mit Schwefelkalium und Kalihydrat vermischt, so dafs alles Schwefelquecksilber gelöst wurde. Um das überschüssige Schwefelkalium zu zersetzen wurde zu der Lösung nach

und nach von einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd gesetzt, bis der dadurch entstehende Niederschlag endlich rein weifs war und nur aus Cadmiumoxydhydrat bestand. Zu der filtrirten Lösung wurde erst salpetersaures Silberoxyd und dann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt. Zuerst fiel eine grauweifse Masse, die sich dunkler färbte, weil das angewandte Schwefelkalium etwas unterschweflichtsaures Kali enthielt. Bei Wiederholung des Versuchs mit reinerem Schwefelkalium war das ausgeschiedene Cyansilber weifser, hatte aber einen Stich ins grauliche. Durch 1,2620 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,0325 Grm. Silber erhalten, oder 95,45 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Die Analyse des Quecksilbercyanids wurde etwas modificirt wiederholt. Die Quecksilbercyanidlösung wurde mit Kalihydrat und Schwefelkalium versetzt; letzteres wurde aber nur in solcher Menge hinzugefügt, dafs der gröfste Theil des Schwefelquecksilbers gefällt wurde. Beim Auswaschen trübte sich das Waschwasser durch beständige Ausscheidung von etwas Schwefelquecksilber, was man dadurch verhindert, dafs das Waschwasser aufserordentlich schwach durch Salpetersäure sauer gemacht wurde, so dafs die filtrirte Flüssigkeit mit dem Waschwasser gemengt alkalisch blieb. Zu dieser wurde von einer Lösung von schwefelsaurem Cadmiumoxyd hinzugefügt, wodurch ein braunrother Niederschlag, der Schwefelquecksilber, Schwefelcadmium und Cadmiumoxyd enthielt, gefällt wurde. Es wurde so viel des Fällungsmittels hinzugefügt, dafs zuletzt nur ein rein weifser Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat sich zeigte. Das Auswaschen geschah anfangs mit reinem, später aber, da das Filtriren sehr langsam von statten ging, mit salpetersäurehaltigem Wasser, theils um dasselbe zu beschleunigen, theils auch um etwa gefälltes basisches Cyancadmium aufzulösen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, durch welche das zugleich gefällte Silberoxyd gelöst, und weifses Cyansilber ungelöst zurückblieb. 1,7650 Grm. des Quecksilbercyanids gaben 1,4875 Grm.

metallisches Silber, das 98,32 Proc. von dem Cyan entspricht, welches im Salze enthalten war.

Ein genaues Resultat erhält man auf folgende Weise: Die Lösung des Quecksilbercyanids wird mit Kalihydrat und Schwefelkalium versetzt, letzteres mufs nur im geringen Ueberschufs vorhanden seyn. Ohne zu filtriren wird darauf eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Cyansilber durch salpetersaures Silberoxyd und verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch 1,1080 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,9515 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 100,19 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Bei der Wiederholung des Versuchs wurde die Lösung des Quecksilbercyanids mit Kalihydrat versetzt, und sodann Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt; ein Ueberschufs derselben wurde vermieden. Es wurde dann eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugesetzt, und in der filtrirten Flüssigkeit das Cyansilber auf die oben erwähnte Weise gefällt. Es wurden durch 1,3755 Grm. Quecksilbercyanid 1,1720 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 99,40 Proc. vom Cyangehalte des Salzes.

Aus den vielen angeführten Untersuchungen ergiebt sich, dafs die zuletzt angeführten die besten Resultate gegeben hatten. Es wurden indessen noch mehrere Modificationen mit dem Verfahren vorgenommen, die hier in Kürze mitgetheilt werden sollen.

Die Lösung des Quecksilbercyanids wurde mit Kalihydrat und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und sodann Wismuthoxyd so lange hinzugefügt, bis dasselbe nicht mehr gebräunt wurde. In der filtrirten Flüssigkeit wurde das Cyansilber auf dieselbe Weise wie früher abgeschieden. Es wurden durch 1,3046 Grm. Quecksilbercyanid 1,1050 Grm. Silber erhalten, oder 98,82 Proc. vom Cyan.

Der Ueberschufs des Schwefelkaliums aus einer Quecksilbercyanidlösung, die mit Kalihydrat und dann mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt worden war, wurde nochmals durch schwefelsaures Cadmiumoxyd zersetzt. Der Nieder-

schlag liefs sich schlecht auswaschen, was zuletzt durch sehr verdünnte Salpetersäure geschehen mufste. Durch 1,5678 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,6158 Grm. Silber erhalten, also nur 96,91 Proc. vom Cyangehalte.

Zu einer Lösung von Quecksilbercyanid wurde eine Lösung von salpetersaurem Zinkoxyd in Ammoniak und noch so viel Ammoniak gesetzt, dafs die Lösung vollkommen klar war, und darauf Schwefelwasserstoffwasser. Es entstand zuerst ein schwarzer Niederschlag, und als dann eine reine weifse Fällung von Schwefelzink erzeugt wurde, wurde mit dem Zusetzen des Schwefelwasserstoffwassers aufgehört. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Cyan als Cyansilber wie zuvor gefällt. Es wurde von ganz weifser Farbe erhalten; um es indessen frei von allem Cyanzink zu erhalten, wurde es noch mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt.

Der Niederschlag des mit Schwefelzink gemengten Schwefelquecksilbers wurde mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, um daraus das Schwefelzink aufzulösen; das gereinigte Schwefelquecksilber wurde darauf durch Königswasser oxydirt, und das Quecksilber vermittelst phosphorichter Säure als Chlorür gefällt.

Es waren 1,3465 Grm. Quecksilbercyanid angewandt worden. Es wurden erhalten 1,4180 Grm. Cyansilber (bei 100° getrocknet); dasselbe gab durchs Glühen 1,1400 Grm. Silber. In Salpetersäure gelöst, und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, wurden 1,5085 Grm. Chlorsilber erhalten. In der vom Chlorsilber filtrirten Flüssigkeit entstand durch Schwefelwasserstoffwasser und Ammoniak eine sehr geringe schwärzliche Trübung, die meistentheils aus Schwefelzink bestand.

Das durch verdünnte Schwefelsäure gereinigte Schwefelquecksilber wog 1,2685 Grm.; es enthielt indessen noch etwas Schwefelzink. Das aus demselben dargestellte Quecksilberchlorür wog 1,2415 Grm. Durch Bestimmung des Cyans als Cyansilber waren also

erhalten worden . . . . . 99,02 Proc. Cyan

durch das metallische Silber . . . 98,77 Proc. Cyan
durch das Chlorsilber . . . . . 98,37 » »

Durch Bestimmung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber waren erhalten worden . 102,33 Proc. Quecksilber
durch das Quecksilberchlorür 98,66 » »

Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise wiederholt. Aus 1,6005 Grm. Quecksilbercyanid wurden erhalten 1,3600 Grm. metallisches Silber. Dasselbe gab in Chlorsilber verwandelt 1,7998 Grm. Silber. Diese Mengen entsprechen 99,14 und 98,74 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan.

Es wurde noch ein Versuch angestellt, um zu sehen, ob bei dieser Methode das Kalihydrat, das zur Bindung der Cyanwasserstoffsäure hinzugefügt worden, durch Ammoniak zu ersetzen sey. Es wurde deshalb zu der Lösung des Quecksilbercyanids Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, und da sich das Schwefelquecksilber nicht absetzte, noch salpetersaures Ammoniak hinzugefügt. Das Schwefelquecksilber schied sich nun vollständig ab, und als zur abfiltrirten Flüssigkeit eine Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzugefügt wurde, entstand, weil möglichst wenig Schwefelwasserstoff im Ueberschufs hinzugefügt worden, nur eine weifse Opalisirung von Schwefelzink. Nach dem Filtriren der geringen Menge des Schwefelzinks wurde das Cyan als Cyansilber auf gewöhnliche Weise gefällt. Durch 1,0910 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,8548 Grm. metallisches Silber erhalten, also nur 91,41 Proc. von dem im Salze enthaltenen Cyan. Man sieht hieraus, dafs, wie schon oben erwähnt, Ammoniak nicht die Verflüchtigung der Cyanwasserstoffsäure zu verhindern im Stande ist. Dagegen kann hierbei, wie nicht anders zu erwarten war, das Quecksilber mit Genauigkeit bestimmt werden. Es wurden 1,0060 Grm. Schwefelquecksilber erhalten, die 100,16 Proc. von dem im Salze enthaltenen Quecksilber entsprechen.

Zweckmäfsiger ist es, die Zinkoxydlösung zur Lösung des Quecksilbercyanids hinzuzufügen, bevor man das Queck-

silber in Schwefelquecksilber verwandelt hat. Es bildet sich dann beim Zersetzen des Quecksilbercyanids durch Schwefelwasserstoff die Doppelverbindung von Cyankalium und Cyanzink. Da dieses Doppelsalz langsam und schwer durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so mufs man einen Ueberschufs von Zinkoxyd anwenden, damit dieser den Schwefelwasserstoff zersetzt. Es wurde deshalb das Quecksilbercyanid in der 300fachen Menge von Wasser gelöst, mit ungefähr der doppelten Menge von salpetersaurem Zinkoxyd versetzt, das in Ammoniak gelöst war. Es wurde nun noch Kalihydratlösung hinzugefügt, mehr als hinreichend, um alle Cyanwasserstoffsäure und Salpetersäure zu binden, und darauf noch so viel Ammoniak, dafs eine vollkommen klare Lösung entstand. Nun erst wurde Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt und zwar so viel, bis durch ferneren Zusatz ein ganz weifser Niederschlag entstand. Nach einer Viertelstunde wurde filtrirt. Das Auswaschen geschah durch sehr verdünntes Ammoniak, weil dadurch die Cyanverbindung besser ausgewaschen zu werden schien. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit salpetersaurem Silberoxyd, und darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis dieselbe vorwaltete. Das Cyansilber wurde durch Decantiren etwas ausgewaschen, und dann mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, ehe es filtrirt wurde. Diefsmal wurde es seinem Gewichte nach bestimmt, um es auch auf Zink untersuchen zu können. Es wurde mit vieler concentrirter Salpetersäure erhitzt, wodurch es sich gänzlich unter starker Gasentwicklung auflöste, und durch Chlorwasserstoffsäure das Silber entfernt. Aus der filtrirten Flüssigkeit konnte eine Spur von Zinkoxyd abgeschieden werden.

Durch 1,2466 Grm. Quecksilbercyanid wurden 1,3224 Grm. Cyansilber erhalten, aus denen 0,0005 Grm. Zinkoxyd ausgeschieden werden konnten. Die gefällten Schwefelmetalle wurden in Königswasser gelöst, und aus der verdünnten Lösung 1,1490 Grm. Schwefelquecksilber gefällt.

Es wurden also erhalten 20,58 Proc. Cyan und 79,46 Proc. Quecksilber, was sehr nahe mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmt.

Da die Lösung der Doppelverbindung von Cyanzink mit Cyanammonium, die mit Ammoniak versetzt worden ist, nicht nach freier Cyanwasserstoffsäure riecht, so schien es wahrscheinlich, bei dem Verfahren, die Zinkoxydlösung unmittelbar zu der Lösung des Quecksilbercyanids hinzuzufügen, ehe dasselbe in Schwefelquecksilber verwandelt worden, zu einem günstigen Resultate auch ohne Anwendung von Kalihydrat zu gelangen. Es war aus mehreren Versuchen wichtig, sich davon zu überzeugen. Denn dann ist es bei Anwendung von Ammoniak ohne Kalihydrat möglich, diese Methode bei der Analyse von Cyanverbindungen anzuwenden, die Cyankalium enthalten, um durch eine einzige Untersuchung alle Bestandtheile der Verbindung zu bestimmen. Es ist ferner zu bemerken, dafs es oft schwer ist, sich ein Kalihydrat zu verschaffen, welches ganz rein von Chlorkalium ist, wodurch dann das Cyansilber durch Chlorsilber verunreinigt wird.

Es wurde deshalb der vorige Versuch wiederholt aber die Lösung des Zinkoxydsalzes geschah nur durch Ammoniak. Die Mengung von Schwefelquecksilber und Schwefelzink setzte sich noch besser ab, als bei Anwendung von Kalihydrat. Es wurden durch 1,6350 Grm. Quecksilbercyanid 1,7240 Grm. Cyansilber und 1,5032 Grm. Schwefelquecksilber erhalten; also 20,46 Proc. Cyan und 79,26 Proc. Quecksilber.

Bestimmung des Cyans im Quecksilbercyanid durch Cadmium.

Man kann das Cyan im Quecksilbercyanid auf die Weise bestimmen, dafs man es in der 25 bis 30 fachen Menge Wasser löst, und die Lösung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel mit ungefähr einer gleichen Menge von Cadmiumfeilspähnen in Berührung läfst. Wenn man nach ungefähr 36 Stunden zu der Lösung des Cyancadmiums salpetersaures Silberoxyd und darauf Salpetersäure hinzufügt, so erhält man sehr nahe die richtige Menge des Cyansilbers. An den Wänden setzt sich eine höchst geringe Menge von Cyankadmium als weifser Ansatz ab, den man in Essigsäure lösen, und zu der Lösung des Cyankadmiums

hinzusetzen mufs, nachdem man zuvor die Silberlösung hinzugefügt hat.

Aus 0,9690 Grm. Quecksilbercyanid wurden 0,8145 Grm. metallisches Silber durch Glühen des Cyansilbers erhalten. Das sind nur 97,94 Proc. von der Menge des im angewandten Salze enthaltenen Cyans.

Entfernt man aus der vom Cyansilber getrennten Flüssigkeit das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, so findet man darin nur Cadmium und keine Spur von Quecksilber.

Die Menge des durch das Cadmium ausgeschiedenen Quecksilbers ist nur durch Lösung der Metalle in Salpetersäure und Fällung der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung durch phosphorichte Säure zu bestimmen.

Die Analyse giebt aber ein sehr schlechtes Resultat, wenn man das Quecksilbercyanid in einer zu grofsen Menge von Wasser gelöst hat, um es durch Cadmium zu zersetzen. Löst man es in der 250 fachen Menge Wasser auf, so ist selbst nach Verlauf von sechs Tagen das Quecksilber lange nicht gefällt worden. Es setzt sich an die Wände des Glases eine weifse Substanz (wahrscheinlich basisches Cyancadmium) ab, und die Lösung riecht nach freier Cyanwasserstoffsäure.

Durch metallisches Zink und Eisen wird das Quecksilbercyanid nur sehr unvollständig zersetzt, auch wenn sie lange mit der Lösung desselben in Berührung sind.

Das Cyansilber wird bei Gegenwart von Wasser durch metallisches Zink gar nicht zersetzt, während bekanntlich Chlorsilber dadurch vollständig in metallisches Silber verwandelt werden kann. Durch Zusetzen von etwas verdünnter Schwefelsäure zum Wasser erfolgt eine Zersetzung des Cyansilbers durch Zink, jedoch immer schwierig und nur theilweise. Man kann indessen Chlorsilber vom Cyansilber nicht gut durch Zink bei Gegenwart von Wasser trennen. Es bildet sich etwas un- oder schwerlösliches basisches Chlorzink, das sich fest an das Zink setzt, und diefs geschieht auch beim Ausschlufs der Luft, in welchem Falle eine Gasentwicklung beobachtet werden kann.

Zerlegung der Cyanmetalle durch Quecksilberoxyd.

Es ist schon oben bemerkt worden, dafs man nur in einigen, aber nicht in allen einfachen und Doppel-Cyanverbindungen unmittelbar das Cyan als Cyansilber und sodann die übrigen Bestandtheile nach bekannten Methoden bestimmen kann. Nur solche Cyanverbindungen, welche in Salpetersäure leicht löslich, und durch dieselbe leicht zersetzbar sind, lassen sich auf diese Weise zerlegen. Wenn dieſs aber nicht der Fall ist, so mufs das Cyan in ihnen auf eine andere Weise bestimmt werden.

Von dieser Art sind namentlich die wichtigen Verbindungen des Cyans mit dem Eisen. Sind dieselben mit Cyankalium verbunden, so wird durch salpetersaures Silberoxyd nur letzteres zersetzt, und in Cyansilber verwandelt, das dann aber mit dem unzersetzten Cyaneisen eine Doppelverbindung bildet, welche der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure widersteht, und daher nicht durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt wird.

Viele dieser Verbindungen lassen sich in Auflösungen oder im fein zerriebenen Zustand durchs Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd zersetzen, wobei das Metall der Cyanverbindung sich oxydirt, und sich als Oxyd ausscheidet oder auflöst und das Cyan-Quecksilbercyanid bildet, in welchem nach dem Filtriren das Cyan auf die früher erörterte Weise als Cyansilber abgeschieden werden kann.

Aufser den einfachen alkalischen Cyanmetallen wie das Cyankalium und den Verbindungen der verschiedenen Arten des Cyaneisens (Berlinerblau) und ihren Doppelsalzen mit Cyankalium (Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid) lassen sich noch andere Doppelcyanüre durchs Kochen mit Quecksilberoxyd vollständig zersetzen, während einige der Zersetzung durch Quecksilberoxyd mehr widerstehen, wie z. B. das Kaliumkobaltcyanid.

Durch das Kochen der Cyanverbindungen mit Quecksilberoxyd wird das Cyan nicht zersetzt, und man bemerkt während des Kochens keine Entwicklung von Ammoniak.

Auch kann selbst bei einem bedeutenden Zusatz von Kalihydrat die Quecksilbercyanidlösung durchs Kochen nicht zersetzt werden.

Um die Zersetzung einer Cyanverbindung zu bewirken, mufs ein Ueberschufs von Quecksilberoxyd angewandt werden, so dafs ein Theil desselben unzersetzt bleibt. Derselbe mufs frei von Verunreinigungen seyn; ein kleiner Gehalt von Salpetersäure, der sich häufig darin findet, ist ganz ohne nachtheilige Folgen.

Wird eine Lösung von Cyankalium mit etwas Quecksilberoxyd gekocht, so löst dieses sich zuerst vollständig darin auf, indem sich die lösliche Verbindung von Quecksilbercyanid mit Cyankalium bildet. Durch einen Ueberberschufs von Quecksilberoxyd findet aber eine vollständige Zersetzung statt.

Es können nicht nur lösliche Cyanverbindungen, sondern auch ganz unlösliche, wie das Berlinerblau durchs Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd vollständig zersetzt werden; man mufs sie nur im fein gepulverten Zustande anwenden. Bekanntlich hat schon Scheele das Berlinerblau durch Quecksilberoxyd zersetzt.

Bei der Zersetzung der Verbindung des Eisens mit dem Cyan durchs Kochen mit Quecksilberoxyd findet der Umstand statt, dafs es unmöglich ist, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen oxydirten Eisen und dem überschüssigen Quecksilberoxyde klar abzufiltriren. Weder durch wiederholtes Filtriren, noch durch langes Stehenlassen des Ganzen während mehrerer Wochen ist es möglich eine klare Flüssigkeit zu erhalten. Diefs findet sowohl bei der Zerlegung des Berlinerblau's, als auch bei der des Kaliumeisencyanürs, und des Kaliumeisencyanids statt. Bei der Zerlegung anderer Cyanverbindungen ist diefs nicht oder weit weniger der Fall. Dieser unangenehme Umstand ist indessen leicht zu beseitigen. Nachdem man einige Minuten gekocht hat, setzt man tropfenweise zu der trüben Flüssigkeit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist. Dann setzt sich das Eisenoxyd nach dem Umrühren rasch

ab und läfst sich gut filtriren. Man kann auch gleich mit dem Quecksilberoxyd etwas salpetersaures Quecksilberoxyd hinzufügen; es ist indessen besser so zu verfahren, wie so eben angegeben worden ist. Ist nach dem Kochen im unlöslichen Rückstande Eisenoxydul, wie bei der Zersetzung des Kaliumeisencyanürs, und auch bei der des Berlinerblau's, so wird dasselbe durch das Quecksilberoxyd in Eisenoxyd verwandelt, und in der Flüssigkeit findet man salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn man keine hinreichende Menge von Quecksilberoxyd angewandt hat, so bildet sich beim allmählichen Zusetzen von Salpetersäure Berlinerblau. Man mufs dann von Neuem Quecksilberoxyd hinzufügen, und von Neuem kochen.

Das Quecksilberhaltige Eisenoxyd wird abfiltrirt, und mit heifsem Wasser ausgewaschen. Hat das Kochen in einer Platinschale statt gefunden, so ist dieselbe auf der Innenseite mit einer dünnen Haut von Eisenoxyd überzogen, welche man durch die Fahne einer Feder nicht wegzubringen im Stande ist. Man löst dasselbe in einer möglichst geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak und bringt den geringen Niederschlag auf das Filtrum des Quecksilberhaltigen Eisenoxyds, nachdem dasselbe ausgewaschen worden, und wäscht nochmals aus (das Waschwasser, das Chlorammonium enthält, wird natürlicher Weise für sich aufgefangen). Nach dem Trocknen wird das Eisenoxyd in einem Platintiegel geglüht, und gewogen. Das Glühen mufs Anfangs mit Vorsicht geschehen; denn giebt man gleich Anfangs eine starke Hitze, so überzieht sich der Deckel des Tiegels auf der Innenseite mit einem Hauche von Eisenoxyd, das durch das sich verflüchtigende Quecksilber fortgerissen worden, und von dem also auch etwas auf diese Weise verloren gehen kann.

In der vom Eisenoxyd und überschüssigen Quecksilberoxyde abfiltrirten Flüssigkeit wird auf die früher angegebene Weise das Cyan bestimmt. Es kann auch das Kali seiner Menge nach, nach bekannten Methoden, gefunden

werden, wenn bei der Zersetzung des Quecksilbercyanids die Anwendung des Kalihydrats vermieden worden ist.

Es sind nach dieser Methode das Kaliumeisencyanür, das Kaliumeisencyanid und das Berlinerblau untersucht worden.

Kaliumeisencyanür. — Die Untersuchungen mit diesem Salze, welche sämmtlich von Hrn. Finkener angestellt worden sind, geschahen früher, als die zweckmäfsigste Bestimmung des Cyans in Quecksilbercyanid erkannt worden war.

1) Nachdem das krystallisirte Salz mit Wasser und Quecksilberoxyd durchs Kochen zersetzt worden, wurde die abfiltrirte Flüssigkeit mit Kalihydrat, darauf mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt und sodann eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt.

Aus 2,0175 Grm. des krystallisirten Salzes wurden erhalten: 0,3815 Grm. Eisenoxyd und 3,7710 Grm. Cyansilber, welche durchs Glühen 3,0390 Grm. metallisches Silber lieferten. Diefs entspricht 13,25 Proc. Eisen und 36,26 Proc. Cyan im Salze.

Nach der Berechnung sind im Salze 13,24 Proc. Eisen und 36,92 Proc. Cyan enthalten.

2) Es wurde wie beim ersten Versuch verfahren. Aus 1,9130 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,3670 Grm. Eisenoxyd. Das erhaltene Cyansilber war chlorhaltig, weil ein chlorhaltiges Kalihydrat angewandt worden war. Es wurde daher geglüht, gewogen, darauf im Wasserstoffstrome geglüht und wieder gewogen. Durch die erste Wägung wurden 3,0920 Grm. Silber erhalten, die Chlorsilber enthielten; durch die Behandlung mit Wasserstoffgas verminderte sich das Gewicht auf 3,0170 Grm. Das Cyansilber enthielt also 0,3032 Grm. Chlorsilber. Die gefundenen Mengen entsprechen 13,13 Proc. Eisen und 35,09 Proc. Cyan.

3) Es wurde auf dieselbe Weise verfahren. 2,0425 Grm. des Salzes gaben 0,3860 Grm. Eisenoxyd und 3,0295 Grm. Silber; oder 13,23 Proc. Eisenoxyd und 35,71 Proc. Cyan.

Kaliumeisencyanid. — Die Versuche sind alle von Hrn. Finkener angestellt worden.

1) Die Lösung des Salzes wurde mit Quecksilberoxyd, und darauf mit Kali und Schwefelwasserstoff behandelt, aber zur Entfernung des überschüssigen Schwefelkaliums wurde fein geriebenes Bleioxyd hinzugefügt. Das Gemenge von Schwefelquecksilber, Schwefelblei und Bleioxyd liefs sich nicht so vollständig auswaschen, dafs das Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd kein Cyansilber mehr erzeugte, wohl weil etwas basisches Cyanblei gefällt worden war. Das Auswaschen geschah daher zuletzt mit verdünnter Salpetersäure, aber dieses Waschwasser wurde für sich durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Aus 0,8808 Grm. des Salzes wurden 0,2130 Grm. Eisenoxyd erhalten; die zwei erhaltenen Mengen von Cyansilber gaben durchs Glühen 1,7178 Grm. und 0,0048 Grm. Silber, oder 16,93 Proc. Eisen und 47,08 Proc. Cyan.

Das Salz enthält nach der Berechnung 17,00 Proc. Eisen, 47,36 Proc. Cyan und 35,64 Proc. Kalium.

2) Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise wiederholt. Aus 1,1098 Grm. des angewandten Salzes wurden 0,2724 Grm. Eisenoxyd und 2,1415 Grm. und durch das Waschwasser 0,0042 Grm. metallisches Silber erhalten, oder 17,18 Proc. Eisen und 46,56 Proc. Cyan.

3) Bei einer neuen Wiederholung der Analyse wurde das Kaliumeisencyanid in sehr vielem Wasser gelöst. Aus 0,4216 Grm. des Salzes wurden 0,8008 Grm. metallisches Silber oder 45,70 Proc. Cyan erhalten. Der Eisengehalt wurde nicht bestimmt.

4) Bei einer neuen Analyse wurde ein bedeutender Ueberschufs von Schwefelwasserstoff angewandt. 0,7390 Grm. vom Kaliumeisencyanid gaben 1,3994 Grm. metallisches Silber oder 45,59 Proc. Cyan.

Diese Untersuchungen zeigen, dafs man zwar vermittelst des Bleioxyds auch zufriedenstellende Resultate erhalten kann, dafs aber die Anwendung desselben durchaus

keine Vortheile darbietet, sondern wegen des längeren Auswaschens umständlicher ist.

5) Es wurde deshalb die Untersuchung auf die Weise wie beim Kaliumeisencyanür angestellt.

0,9375 Grm. des Salzes gaben 0,2290 Grm. Eisenoxyd und 1,8050 Grm. metallisches Silber, also 17,10 Proc. Eisen und 46,35 Proc. Cyan.

6) Die Untersuchung wurde endlich nach der oben S. 568 angeführten Methode angestellt, indem zu der Lösung des Quecksilbercyanids eine ammoniakalische Zinkoxydlösung und dann erst Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde. Das Cyansilber wurde in der sauren Flüssigkeit anhaltend erhitzt, wodurch etwas Cyansilber gelöst und zersetzt wurde. Die Flüssigkeit roch etwas nach Cyanwasserstoffsäure und wurde beim Erkalten trübe von sich wieder ausscheidendem Cyansilber. Es wurden aus 1,0895 Grm. des Salzes 0,2670 Grm. Eisenoxyd und 2,0370 Grm. metallisches Silber, also 17,15 Proc. Eisen und 45,01 Proc. Cyan erhalten.

7) Endlich wurde bei Wiederholung des Versuchs auf diese Weise die von dem Cyansilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Verjagung der freien Säure abgedampft mit Schwefelammonium versetzt, um das Silber und Zink zu entfernen, und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure versetzt, erhitzt, von dem Schwefel durch Filtriren befreit, abgedampft, der Rückstand geglüht und das Kali als schwefelsaures Salz bestimmt. Aus 1,3545 Grm. des Salzes wurden erhalten 0,3293 Grm. Eisenoxyd, 2,6090 Grm. metallisches Silber und 1,0858 Grm. schwefelsaures Kali, also 17,02 Proc. Eisen, 46,37 Proc. Cyan und 36,00 Proc. Kalium.

Berlinerblau. Zur Untersuchung wird dasselbe möglichst fein zerrieben, bei 100° getrocknet, mit der 4- bis 5-fachen Menge von Quecksilberoxyd gekocht, und dann so verfahren, wie früher beschrieben wurde. Wenn man indessen im Berlinerblau nicht einen unwesentlichen Gehalt

an Kali bestimmen will, das bisweilen darin enthalten ist, so thut man besser, das gepulverte Berlinerblau zuerst mit Wasser und Kalihydrat so lange zu kochen, bis es in Kaliumeisencyanür verwandelt worden ist, dann erst Quecksilberoxyd hinzuzufügen, und die Analyse nach den erörterten Methoden fortzusetzen. Es ist diese Modification des Verfahrens aber nur dann anzurathen, wenn man sich ein Kalihydrat verschaffen kann, das vollkommen frei von Chlorkalium ist.

Zu den Analysen wurde ein Berlinerblau von sehr guter Beschaffenheit aus der chemischen Fabrik von Buxweiler im Elsafs angewandt. Die Untersuchungen sind sämmtlich von Hrn. Hayes angestellt worden und zwar die ersten nach nicht so guten Methoden, als die letzten, doch waren auch diese schon beendet, ehe die zweckmäfsigste Methode, das Cyan im Quecksilbercyanid zu bestimmen, festgestellt worden war.

Wurde das angewandte Berlinerblau längere Zeit mit kaltem Wasser behandelt, so gab die filtrirte Flüssigkeit keine Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd, aber eine aufserordentlich geringe Trübung mit Chlorbaryum, welche auch durch Chlorwasserstoffsäure nicht verschwand; sie gab ferner keine Trübung, weder mit Eisenchlorid, noch mit schwefelsaurem Eisenoxydul, auch nicht bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure. Wurde das Berlinerblau mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, so konnte durch Abdampfen nur eine Spur von schwefelsaurem Kali erhalten werden. Das angewandte Berlinerblau enthielt daher nur eine sehr geringe Spur von schwefelsaurem Kali. Es wurde zur Untersuchung angewandt, nachdem es im fein zerriebenen Zustand immer so lange bei 100° getrocknet worden war, bis sich sein Gewicht nicht mehr veränderte.

1) 1,2116 Grm. des Berlinerblau's wurden mit der vierfachen Menge von Quecksilberoxyd und Wasser so lange gekocht bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden war. Da sich das suspendirte Eisenoxyd durch Filtriren nicht

entfernen liefs, so wurde salpetersaures Quecksilberoxyd, darauf Ammoniak im Ueberschufs hinzugefügt und filtrirt. Der Rückstand hinterliefs 0,6248 Grm. Eisenoxyd, die 36,10 Proc. Eisen im Berlinerblau entsprechen.

2) Ungefähr 5 Grm. Quecksilberoxyd wurden in nicht zu verdünnter Salpetersäure gelöst, zu der heifsen Lösung 1,4306 Grm. Berlinerblau hinzugefügt, und damit so lange gekocht, bis die blaue Farbe gänzlich verschwunden war. Es wurde darauf Ammoniak im Ueberschufs hinzugefügt. Der geglühte Niederschlag hinterliefs 0,7526 Grm. Eisenoxyd, was 36,82 Proc. Eisen entspricht.

3) Der Versuch wurde wiederholt, nur wurde bei dieser Analyse statt des Ammoniaks Kalihydrat angewandt. Das Filtriren wurde aber dadurch so erschwert, dafs noch salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak zu Hülfe genommen werden mufsten. Aus 1,6238 Grm. Berlinerblau wurden 0,8501 Grm. Eisenoxyd oder 36,64 Proc. Eisen erhalten.

4) 0,7255 Grm. wurden mit einer Lösung von Kalihydrat so lange erhitzt, bis die dunkelblaue Farbe gänzlich verschwunden war; es wurde dann Wasser und Quecksilberoxyd hinzugesetzt, kurze Zeit damit gekocht, etwas Salpetersäure hinzugefügt, so dafs die Flüssigkeit noch nicht dadurch sauer wurde und filtrirt. Der geglühte Rückstand hinterliefs 0,3752 Grm. Eisenoxyd, welche 36,20 Proc. Eisen im Berlinerblau entsprechen. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde Kalihydrat, Schwefelwasserstoffwasser und eine Lösung von Zinkoxyd in Kalihydrat hinzugefügt und filtrirt, worauf durch salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure Cyansilber gefällt wurde. Das erhaltene Cyansilber enthielt Chlorsilber. Es wurde deshalb nach dem Wägen an der Luft und dann im Wasserstoffstrome geglüht, und nochmals gewogen. Die Mengung von Cyan- und Chlorsilber wog 1,6823 Grm. und das metallische Silber 1,3531 Grm. Diefs entspricht 43,58 Proc. Cyan im Berlinerblau.

5) Die Analyse wurde ganz auf dieselbe Weise wiederholt. 1,5986 Grm. Berlinerblau gaben 0,8292 Grm. Eisen-

oxyd und 2,7946 Grm. metallisches Silber, 36,31 Proc. Eisen und 42,10 Proc. Cyan entsprechend.

6) 0,4622 Grm. Berlinerblau gaben auf ähnliche Weise behandelt 0,2407 Grm. Eisenoxyd oder 36,45 Proc. Eisen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dafs ein Berlinerblau von der Zusammensetzung $Fe^7 Cy^9$ genau 12 Atome Wasser enthält, wenn es bei 100° so lange getrocknet worden ist, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Versucht man es bei höheren Temperaturen zu trocknen, so erleidet es schon eine theilweise Zersetzung; namentlich findet diese schon bei 200° statt. Von den angeführten Analysen sind nur in der vierten und fünften das Cyan bestimmt worden. Der Eisengehalt ist in allen Analysen ziemlich gleich ausgefallen.

Die nach der Formel $Fe^7 Cy^9 + 12HO$ berechnete Zusammensetzung des Berlinerblaus ist:

	Berechnet.	vierte Analyse.	fünfte Analyse.
Eisen	36,43	36,20	36,31
Cyan	43,50	43,55	42,10
Wasser	20,07	20,25	21,59
	100,00	100,00	100,00

Ich habe viele Versuche angestellt, um die Verbindungen des Cyaneisens durch Silberoxyd statt durch Quecksilberoxyd zu zerlegen. Wenn man dieselben in ihrer Lösung damit kocht, so bildet sich zwar sichtlich Cyansilber, zugleich aber entweicht auch bei längerem Kochen etwas Ammoniak. Uebersättigt man dann mit verdünnter Salpetersäure, so bleibt zwar weifses Cyansilber ungelöst, aber immer in weit geringerer Menge als man erhalten sollte. Ungeachtet seiner weifsen Farbe ist dasselbe eisenhaltig.

III. *Ueber die Isomorphie der Sulfate von Kadmium, Didym und Yttrium;* von C. Rammelsberg.

Den bekannten Gruppen isomorpher Körper reiht sich nach meinen Untersuchungen eine neue an, welche die analog zusammengesetzten Salze des Kadmiumoxyds, des Didymoxyds und der Yttererde enthält, zunächst wenigstens ihre Sulfate.

Die chemische Zusammensetzung dieser drei Salze ist bemerkenswerth durch das eigenthümliche Verhältnifs des *Krystallwassers*.

Im krystallisirten *schwefelsauren Kadmiumoxyd* fand Stromeyer[1]) 25,52 Proc. Wasser, welche 4 Atomen entsprechen. Aus seiner Beschreibung der Krystalle, es seyen rechtwinklig vierseitige Prismen, denen des Zinkvitriols sehr ähnlich, läfst sich nicht entnehmen, ob diefs ein wasserreicheres Hydrat war, als das später untersuchte, eben so wenig aus der Angabe, es effloreseire stark, denn damit kann das Verhalten seiner Auflösung gemeint seyn, obwohl sich auch annehmen läfst, Stromeyer habe damit die Eigenschaft des Salzes, an der Luft zu verwittern, angeben wollen.

Im Jahre 1852 untersuchte Weber[2]) in H. Rose's Laboratorio den Wassergehalt eines schwefelsauren Kadmiumoxyds, welches scheinbar regelmäfsige sechsseitige Pyramiden mit abgestumpfter Endecke bildete und an der Luft nicht verwitterte. Es verlor bei 100° 17,87 Proc., und beim schwachen Glühen sodann nur noch 0,29 Proc., enthielt folglich im Ganzen nur 18,16 Proc. Wasser. Diefs entspricht einer Verbindung von 2 Atomen Salz und 5 Atomen Wasser.

Drei Jahre später veröffentlichte ich[3]) bei Gelegenheit

1) Schweigg. Journ. Bd. XXII S. 362.
2) Pogg. Ann. Bd. LXXXV S. 304.
3) Ebend. Bd. XCIV S. 513.

der krystallographischen Untersuchung des Salzes zwei Wasserbestimmungen, welche 19,03 und 19,27 Proc. Wasser ergaben, so dafs ich 3 Atome Wasser annehmen zu dürfen glaubte.

Fast zu derselben Zeit fand C. v. Hauer[1]), dafs das krystallisirte Salz bei 100° 11,8 Proc. verliert, im Ganzen überhaupt 18 bis 19 Proc. Wasser enthält; er betrachtete es als eine Verbindung von 3 Atomen Salz und 8 Atomen Wasser. Durch Mittheilung einer Probe des Salzes konnte ich mich überzeugen, dafs es hinsichtlich der Krystallform identisch mit dem von mir untersuchten war; aber das nämliche gilt auch in Betreff der von Weber untersuchten Krystalle.

Die hiernach für das krystallisirte Salz angenommenen Formeln bedingen folgende Wassergehalte:

$\dot{Cd}\dddot{S} + 4\,aq$			$\dot{Cd}\dddot{S} + 3\,aq$		
$\dot{Cd}\dddot{S}$	104		$\dot{Cd}\dddot{S}$	104	
4 aq	36	= 25,71	3 aq	27	= 20,61
	140			131	

$3\,\dot{Cd}\dddot{S} + 8\,aq$			$2\,\dot{Cd}\dddot{S} + 5\,aq$		
$3\,\dot{Cd}\dddot{S}$	312		$2\,\dot{Cd}\dddot{S}$	208	
8 aq	72	= 18,75	5 aq	45	= 17,78
	384			253	

Man sieht aus dieser Berechnung, dafs die eigenthümliche Formel Hauer's durch den von Weber und von mir gefundenen Wassergehalt wenigstens nicht widerlegt wird.

Dafs sie aber, so ungewöhnlich sie auch erscheint, dennoch die richtige ist, ergiebt sich aus der Isomorphie des Salzes mit den beiden anderen.

Das schöne rosenrothe *schwefelsaure Didymoxyd* hat Marignac schon bei seiner früheren Untersuchung analysirt, und darin 3 Atome Wasser angenommen[2]). Er fand es bemerkenswerth, dafs die Form des Salzes mit der des

1) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. Bd. XV S. 23.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI S. 306.

Cer- und Lanthansulfats übereinstimme, die doch ebenfalls 3 Atome Wasser enthalten, denn die Isomorphie der Cer-, Lanthan- und Didymverbindungen ist durch anderweitige Thatsachen constatirt [1]). Wirklich gewann er durch wiederholte genaue Bestimmungen die Ueberzeugung, dafs der Wassergehalt des Didymsalzes etwas geringer sey [2]); denn acht Versuche ergaben 20,01 bis 20,53 Proc. Wasser, im Mittel 20,2 Proc., so dafs er ein Hydrat, aus 3 Atomen Salz und 8 Atomen Wasser, anzunehmen gezwungen war.

Der Unterschied ergiebt sich aus folgender Berechnung:

$\dot{Di}\dddot{S} + 3aq$			$3\,\dot{Di}\dddot{S} + 8aq$	
$\dot{Di}\dddot{S}$	96		$3\,\dot{Di}\dddot{S}$	288
3 aq	$27 = 21{,}95$		8 aq	$72 = 20{,}00$
	123			360

Was die *schwefelsaure Yttererde* endlich betrifft, so scheint der Wassergehalt niemals bestimmt worden zu seyn, ich habe wenigstens in den Arbeiten von Berzelius, Berlin u. A. nichts darüber finden können. Als ich die krystallographische Untersuchung dieses Salzes, welches ich aus Gadolinit darstellte, vornahm, sah ich mich veranlafst, eine Analyse der Krystalle zu machen, freilich ohne auf eine Scheidung der nach Mosander darin enthaltenen Oxyde des Erbiums und Terbiums näher einzugehen.

Von den zerriebenen und lufttrocknen Krystallen wurden 2,299 Grm. über der Lampe längere Zeit gelinde erhitzt; sie hatten 0,521 verloren, und der Verlust stieg bei schwachem Glühen des Tiegels nur um 0,001. In der Auflösung des entwässerten Salzes gab oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,889 gelblich weifse Yttererde lieferte.

1,223 Grm. krystallisirten Salzes gaben 1,417 schwefelsauren Baryt = 0,4863 Schwefelsäure.

1) Marignac findet auch die zweigliedrigen Formen des Cer- und Lanthansulfats nicht übereinstimmend, jedoch glaube ich, dafs sie sich recht wohl auf einander zurückführen lassen.

2) Journ. f. pr. Chem. Bd. LIX S. 396.

Obwohl nun das Atomgewicht der Yttererde aus bekannten Gründen nicht genau ermittelt ist, so darf man doch dasjenige des Gemenges der drei Oxyde nach den Versuchen von Berzelius = 40 (500) annehmen; das krystallisirte Sulfat enthält dann, gleich den vorhergehenden Salzen, 3 Atome Salz gegen 8 Atome Wasser; denn es ist:

	$\dot{Y}\ddot{S}+3aq$			$3\dot{Y}\ddot{S}+8aq$		Gefunden
$\ddot{S}$	40	= 37,39	$3\ddot{S}$	120	= 38,96	39,76
$\dot{Y}$	40	= 37,39	$3\dot{Y}$	120	= 38,96	38,66
3 aq	27	= 25,22	8 aq	72	= 23,08	22,70
	107	100		312	100	101,12

Es darf demnach als erwiesen angesehen werden, dafs die krystallisirten Sulfate des Kadmiums, Didyms und Yttriums im Wassergehalte übereinstimmen und ein und dasselbe ungewöhnliche Verhältnifs, 3 Atome Salz gegen 8 Atome Wasser, zeigen, wie es anderweitig bei solchen Salzen nicht bekannt ist.

Was nun die *Krystallform* dieser drei Verbindungen betrifft, so gehört dieselbe dem *zwei- und eingliedrigen* System an.

Das *schwefelsaure Kadmiumoxyd* ist von Kopp und von mir gemessen worden [1]). Es erscheint in Combinationen eines zwei- und eingliedrigen Octaëders, tafelartig durch das Vorherrschen der basischen Endfläche. Fig. 1 Taf. VII ist der klinodiagonale Durchschnitt.

$o = a:b:c$ $\quad p = a:b:\infty c$ $\quad b = b:\infty a:\infty c$

$o' = a':b:c$ $\quad q^2 = b:2c:\infty a$ $\quad c = c:\infty a:\infty b$

$r' = a':c:\infty b$

Das *schwefelsaure Didymoxyd*, von Marignac bestimmt, zeigt ähnliche jedoch viel flächenreichere Combinationen, in denen zwei vollständige zwei- und eingliedrige Octaëder, so wie zwei hintere Augitpaare beobachtet sind. Dagegen fehlen das verticale Prisma und das Flächenpaar aus der Diagonalzone der basischen Endfläche. Fig. 2 Taf. VII ist der klinodiagonale Durchschnitt.

1) S. mein Handb. d kryst. Chem. S. 103.

$o = a : b : c$ $\quad r = a : c : \infty b$ $\quad a = a : \infty b : \infty c$
$o' = a' : b : c$ $\quad r' = a' : c : \infty b$ $\quad c = c : \infty a : \infty b$
$\frac{1}{2}o = \frac{1}{2}a : b : c$
$\frac{1}{2}o' = \frac{1}{2}a' : b : c$
$\frac{1}{3}o' = \frac{1}{3}a' : b : c$
$o'_3 = a' : 3b : c$

Die Krystallform der *schwefelsauren Yttererde* ist bisher noch nicht bekannt gewesen. Nach meinen Beobachtungen sind die Combinationen ganz ähnlich denen des Didymsalzes, nämlich dasselbe Hauptoctaëder. Fig. 3 Taf. VII ist der klinodiagonale Durchschnitt.

$o = a : b : c$ $\quad r = a : c : \infty b$ $\quad a = a : \infty b : \infty c$
$o' = a' : b : c$ $\quad r' = a' : c : \infty b$ $\quad c = c : \infty a : \infty b$
$\frac{1}{2}o' = \frac{1}{2}a' : b : c$

Ich füge hier die gemessenen und berechneten Winkel bei:

		Berechnet.	Beobachtet.
o, o'	A	53° 18′	
	B		*77° 12′
	C	145° 19	
	D	125 5	
$a : c$			*118 12
$r : c$			*156 12
$r : a$		142 0	142 0
$r' : c$		140 4	
$r' : a$		101 44	102 10
$r : r'$		116 16	116 5
$o : a$		119 27	119 30
$o : c$		124 48	125 10
$o : r$		128 36	128 35
$o' : a$		95 14	95 0
$o' : c$		110 7	110 13
$\frac{1}{2}o' : \frac{1}{2}o'$		68 18	68 53
$\frac{1}{2}o' : a$		112 45	112 37
$\frac{1}{2}o' : c$		100 7	99 44
$\frac{1}{2}o' : o'$		162 29	
$\frac{1}{2}o' : o$		127 48	127 45

Nach diesen Messungen ist das Axenverhältnifs $a:b:c$ und der Winkel der schiefen Axen a und c

beim Kadmiumsalz	$= 0{,}7992 : 1 : 0{,}6900$	62°	2′
» Didymsalz	$= 2{,}9686 : 1 : 2{,}0065$	61	52
» Yttriumsalz	$= 3{,}1041 : 1 : 2{,}0346$	61	48

Mithin verhalten sich die Axen a beim Kadmiumsalz und den beiden anderen $= 1:4$, die Axen $c = 1:3$, und die Isomorphie dieser Salze unterliegt keinem Zweifel.

IV. *Ueber das iodsaure Natron-Chlornatrium; von C. Rammelsberg.*

Vor mehr als zwanzig Jahren lenkte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein neues Doppelsalz aus iodsaurem Natron und Chlornatrium [1]). Ich hatte es theils in der Mutterlauge des aus Chloriod und kohlensaurem Natron bereiteten iodsauren Natrons theils bei der Darstellung von basisch überiodsaurem Natron beide Male neben vielem Chlornatrium erhalten und seine Krystalle durch Auslesen vom Kochsalz getrennt. Die Krystallform dieser durch Wasser zersetzbaren Verbindung wurde damals nicht genauer bestimmt, aber zwei Analysen führten zu dem Schlufs, dafs das Salz aus 1 At. iodsaurem Natron, 2 At. Chlornatrium und 12 At. Wasser bestehe.

Vor Kurzem machte ich die Bemerkung, dafs dasselbe oder ein ihm ähnliches Salz sich aus Kochsalz haltiger Auflösung von iodsaurem Natron in reichlicher Menge und in sehr schönen grofsen und flächenreichen Krystallen ausscheidet, und dafs es auch direct aus beiden Salzen, wenn ein Ueberschufs von Chlornatrium vorhanden ist, sich darstellen läfst.

1) Pogg. Ann. Bd. XLIV S. 551.

Die *Krystallform* gehört dem *eingliedrigen* System an. Die vollständigsten Combinationen bestehen aus einem eingliedrigen Octaëder o mit seinen vollständigen Deductionsflächen, nämlich denen des Hexaïds, welche die Ecken, und denen des Dodecaïds, welche die Kanten abstumpfen. Hierzu tritt das zweifach stumpfere Octaëder, jedoch nur durch die vordere linke Fläche $\frac{o_i}{2}$ repräsentirt, welche also in die Seitenkantenzone des Hauptoctaëders, zugleich aber mit zwei verschiedenen Dodecaïdflächen (q_i und r) in eine Zone fällt. Endlich findet sich noch die linke hintere Einzelfläche des Octaëders $\frac{1}{2}a:b:c$ (n), deren Lage durch die Zonen $a_i\, o_{ii}\, q_{ii}\, o_{iii}$ und $p_i\, r_i$ fest bestimmt ist. Eine Projection dieser Combination auf die Hexaïdfläche c (Axenebene ab) giebt Fig. 4 Taf. VII; eine solche auf die Hexaïdfläche b (Axenebene ac) Fig. 5 und eine auf die Hexaïdfläche a (Axenebene bc), den Krystall von vorn gesehen, Fig. 6.

Die Bezeichnung der vorkommenden Flächen ist demnach folgende:

$o = a:b:c$	$p = a:b:\infty c$	$a = a:\infty b:\infty c$
$o_i = a:b':c$	$p_i = a:b':\infty c$	$b = b:\infty a:\infty c$
$o_{ii} = a':b:c$	$q = b:c:\infty a$	$c = c:\infty a:\infty b$
$o_{iii} = a':b':c$	$q_i = b':c:\infty a$	
$\frac{o_i}{2} = a:b':\frac{1}{2}c$	$r = a:c:\infty b$	
$n = \frac{1}{2}a':b':c$	$r_i = a':c:\infty b$	

Zur Berechnung dienten die fünf mit einem * bezeichneten Winkel. Aus ihnen ergiebt sich das Verhältnifs der drei schiefen Axen

$$a:b:c = 1{,}1309:1:1{,}0436.$$

Bezeichnet an einem eingliedrigen Krystall

A	die Neigung der Axenebenen	$ab:ac$	oder der Hexaïdflächen $b:c$
B	» »	$ab:bc$	$a:c$
C	» »	$ac:bc$	$a:b$

und zwar letzterer an der vorderen rechten Ecke, so wie ferner

α die Neigung der Axen $b : c$
β » » » » $a : c$
γ » » » » $a : b$,

sämmtlich in dem vorderen rechten Octanten des Axenkreuzes, so sind diese Gröſsen für den vorliegenden Fall:

$A = 104^\circ\ 0'$ $\alpha = 102^\circ\ 57'$
$B = 100\ \ 36$ $\beta = 99\ \ 9$
$C = 97\ \ 16$ $\gamma = 94\ \ 56$

Die wichtigsten Winkel sind:

	Berechnet.	Beobachtet.
$o : o_{,}$	$= 110^\circ\ 6'$	
$o_{,,} : o_{,,,}$	$= 99\ \ 23$	
$o : o_{,,}$	$= 121\ \ 44$	
$o_{,} : o_{,,,}$	$= 118\ \ 28$	
$o : o_{,,,}$	$= 111\ \ 51$	
$o_{,} : o_{,,}$	$= 104\ \ 12$	
$a : b$	$=$	*97° 16′
$b : c$	$=$	*104 0
$a : c$	$=$	*100 36
$p : p$ an a	$= 82\ \ 11$	82 18
» b	$= 97\ \ 49$	97 42
$p : a$	$= 135\ \ 14$	135 12
$p_{,} : a$	$= 126\ \ 57$	126 54
$p : b$	$= 142\ \ 2$	142 4
$p_{,} : b$	$= 135\ \ 47$	135 46
$p : c$	$= 106\ \ 36$	106 37
$p_{,} : c$	$= 86\ \ 14$	86 5
$q : q_{,}$ an c	$= 88\ \ 2$	
» b	$= 91\ \ 58$	91 42
$q : c$	$=$	*141 15
$q_{,} : c$	$= 126\ \ 47$	126 45
$q : b$	$= 142\ \ 45$	142 42
$q_{,} : b$	$= 129\ \ 13$	129 18
$q : a$	$= 101\ \ 19$	101 25
$q_{,} : a$	$= 92\ \ 25$	92 30
$r : r_{,}$ an c	$= 96\ \ 6$	
» a	$= 83\ \ 54$	

	Berechnet.	Beobachtet.
$r : c$	$= 142^\circ\ 44'$	$142^\circ\ 43'$
$r' : c$	$= 133\ 15$	$133\ 15$
$r : a$	$=$	$*137\ 52$
$r_{,} : a$	$= 126\ 2$	$126\ 15$
$r : b$	$= 104\ 4$	$104\ 10$
$r_{,} : b$	$= 95\ 54$	
$o : a$	$= 127\ 46$	
b	$= 134\ 24$	
c	$= 135\ 26$	$135\ 40$
p	$= 151\ 10$	$151\ 18$
q	$= 153\ 33$	$153\ 25$
r	$= 149\ 40$	$149\ 40$
$o_{,} : a$	$= 127\ 22$	$127\ 20$
$b_{,}$	$= 115\ 30$	
c	$= 124\ 33$	$124\ 35$
$p_{,}$	$= 140\ 41$	$140\ 35$
$q_{,}$	$= 145\ 3$	$145\ 0$
r	$= 140\ 26$	
$o_{,,} : a_{,}$	$= 110\ 30$	
b	$= 133\ 49$	
c	$= 130\ 15$	$130\ 42$
$p_{,}$	$= 143\ 31$	$143\ 30$
q	$= 148\ 11$	
$r_{,}$	$= 142\ 5$	$141\ 45$
$o_{,,,} : a_{,}$	$= 124\ 10$	$124\ 40$
$b_{,}$	$= 126\ 48$	
c	$= 112\ 43$	$112\ 25$
p	$= 140\ 41$	$140\ 44$
$q_{,}$	$= 143\ 25$	$143\ 22$
$r_{,}$	$= 137\ 18$	
$\frac{o'}{2} : a$	$= 119\ 38$	119° ungefähr
$b_{,}$	$= 100\ 55$	
c	$= 146\ 14$	$146\ 0$
$o_{,}$	$= 158\ 19$	$158\ 40$
$p_{,}$	$= 120\ 0$	

		Berechnet.	Beobachtet.
$n : a_{,}$	=	144° 28′	144° 40′
$b_{,}$	=	118 17	
c	=	101 12	
$q_{,}$	=	123 7	113 25
$o_{,,,}$	=	159 42	160 7

Obwohl unter den Krystallen viele ziemlich symmetrisch gebildet, nur durch das Vorherrschen der Endfläche tafelartig sind, so kommen doch auch häufig unsymmetrische vor, und zwar sowohl solche, bei denen die Zone $p, c, o_{,,,}$ die herrschende ist, so dafs es Prismen von 106° 36′ sind, deren scharfe Kanten (durch $o_{,,,}$) schief abgestumpft erscheinen, und wobei die übrigen Flächen in der Endigung mehr oder minder vollständig auftreten, wie Fig. 7 Taf. VII oder es sind prismatische Formen durch Vorherrschen der Zone p', c mit Winkeln von 93° 46′ und 86° 14′, von denen jener durch $o_{,,}$ abgestumpft, dieser aber durch $o_{,}$ und $\frac{o_{,}}{2}$ zugeschärft erscheint, wie in Fig. 8 Taf. VII.

Neben den einfachen Krystallen beobachtet man häufig *Zwillinge*, insbesondere in dem Fall, wenn die Zone der Flächen p und c die Prismenform der Krystalle bedingt. Zwillingsfläche ist die Hexaïdfläche c; von ihr aus liegen die gleichnamigen Flächen beider Individuen symmetrisch nach rechts und links, so dafs an diesen oft sehr in die Länge gezogenen Prismen die p und $o_{,,,}$ einspringende Winkel bilden, solche überdiefs in der Endigung durch die $o_{,}$, $q_{,}$ und r entstehen. S. den Durchschnitt Fig. 9 Taf. VII. Dabei sind beide Individuen meist dünn tafelartig durch die Ausdehnung der Fläche c.

An diesen Zwillingen ist:

		Berechnet.	Beobachtet.
$p : \underline{p}$	=	146° 48′	146° 46′
$o_{,,,} : \underline{o_{,,,}}$	=	134 34	
$o_{,} : \underline{o_{,}}$	=	110 54	
$o_{,,} : \underline{o_{,,}}$	=	99 30	

		Berechnet.	Beobachtet.
$r : \underline{r}$	=	74° 32′	
$r_, : \underline{r_,}$	=	93 30	
$q : \underline{q}$	=	77 30	77° 20′
$q_, : \underline{q_,}$	=	106 26	
$b : \underline{b}$	=	152 0	
$a_, : \underline{a_,}$	=	158 48	158 25

Die Krystalle sind zum Theil vollkommen durchsichtig, glasglänzend, und nur die Octaëderflächen und die Endfläche geben weniger gute Spiegelbilder.

Sie werden in Wasser sogleich undurchsichtig, indem von einem Punkte aus eine Zersetzung beginnt, und feinseidenglänzende Nadeln des schwerer löslichen iodsauren Natrons ($\dot{Na}\,\dddot{J} + 2aq$) sich abscheiden. Durch Erhitzen löst sich dasselbe auf, aber man erhält beim Abkühlen oder Verdunsten viel iodsaures Natron, Chlornatrium und nur wenig des ursprünglichen Salzes.

In der Wärme verlieren sie viel Wasser, schmelzen dann, entwickeln Sauerstoff und Ioddämpfe und hinterlassen einen zerfliefslicheu alkalischen Rückstand.

1) Durch Abdampfen mit Schwefelsäure usw. ergab sich als Mittel von mehren Versuchen der Gehalt an Natron = 20,98 Proc.

2) Durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd wurde Chlorsilber und iodsaures Silberoxyd erhalten. Diese lieferten, geschmolzen und dann im Chlorstrom behandelt, Chlorsilber, woraus die relativen Mengen von Chlor und Iod berechnet wurden.

	Gefunden		
	1.	2.	3.
Natrium	15,57		
Chlor		14,27	14,41
Iod		34,90	34,39

Hiernach enthält das Salz 2 At. Iod gegen 3 At. Chlor, oder ist eine Verbindung von 2 At. iodsaurem Natron, 3 At. Chlornatrium und 18 At. Wasser,

$$(2\dot{N}a\ddot{\dot{J}} + 3NaCl) + 18aq. \qquad (I)$$

5 Na	= 115	= 15,67	= 3 Na = 69	} = 23,92	
3 Cl	= 106,5	= 14,52	3 Cl = 106,5		
2 J	= 254	= 34,63	2 $\dot{N}a$ = 62	} = 53,98	
12 O	= 96	= 13,08	2 $\ddot{\dot{J}}$ = 334		
18 aq	= 162	= 22,10	18 aq = 162	22,10	
	733,5	100	733,5	100.	

Das früher analysirte Salz hatte aber, wenn man die damals berechneten Resultate corrigirt, in zwei Versuchen, zu denen das Material auf die oben angedeutete verschiedene Art erhalten war, gegeben:

	a.	*b.*
Natrium	16,38	15,93
Chlor	16,44	15,23
Iod	30,45	32,66
Wasser	25,05	23,48

während die Formel

$$(\dot{N}a\ddot{\dot{J}} + 2NaCl) + 12aq \qquad (II)$$

erfordert:

3 Na	= 69	= 16,31	= 2 NaCl	= 27,67
2 Cl	= 71	= 16,80	$\dot{N}a\ddot{\dot{J}}$	= 46,81
J	= 127	= 30,02	12 aq	= 25,52
6 O	= 48	= 11,35		100
12 aq	= 108	= 25,52		
	423	100		

Ohne läugnen zu wollen, dafs die in *a* untersuchte Probe diese Zusammensetzung gehabt habe, sieht man doch, dafs *b* dem jetzt analysirten nahe kommt, dafs die Differenzen im Natriumgehalt nach beiden Formeln sehr gering, die in Chlor und Iod zwar gröfser sind, die analytische Methode zur Bestimmung beider aber nur bei gröfster Aufmerksamkeit zuverlässige Zahlen giebt. Ich habe deshalb

in einigen anderweitigen Versuchen eine Bestätigung der Formel I zu erlangen gesucht.

Der Gehalt des Salzes an *Iodsäure* mufs

nach I. 45,53 Proc.
» II. 39,48 »

betragen. Durch Fällung mit Chlorbaryum und Trocknen des iodsauren Baryts bei 180° wurden 42,8 Proc. Iodsäure erhalten, was mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Barytsalzes als entscheidend für die Formel I angesehen werden darf.

Die Gesammtmenge an *Sauerstoff* und Wasser ist

nach I. 35,18 Proc.
» II. 36,87 »

Aber selbst als das Salz unter einer Decke von kohlensaurem Natron erhitzt wurde, war ein Iodgeruch bemerklich, so dafs auf diesem Wege keine Bestimmung jener beiden Bestandtheile möglich ist.

Das aus dem Salze durch salpetersaures Silberoxyd gefällte Gemenge von Chlorsilber und iodsaurem Silberoxyd mufs beim Schmelzen

nach I. 9,63 Proc.
» II. 8,42 »

Sauerstoff verlieren. Das Mittel zweier Versuche, 9,45 Proc., spricht ebenfalls für Formel I.

Iodsaures Natron, mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt Chlor und giebt eine gelbe Chloriod enthaltende Flüssigkeit. Nach Bunsen [1]) setzt 1 At. Iodsäure 4 At. Chlor in Freiheit,

$$JO_5 : 5HCl = 5HO, JCl, 4Cl.$$

100 Th. wasserfreies iodsaures Natron enthalten 64,14 Iod, müssen also bei der volumetrischen Probe 256,56 Th. Iod geben. Zwei Versuche lieferten 256,5 und 266 Th., entsprechend 64,12 und 66,5 Proc. Iod im Salze. Doch ist die Methode deswegen keiner grofsen Schärfe in diesem Fall

1) Ann. d. Chem. und Pharm. LXXXVI, 285.

fähig, weil die gelbe Flüssigkeit nach einiger Zeit anfängt, von neuem etwas Chlor zu entwickeln.

Als das Doppelsalz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gekocht und das Chlor in eine Iodkaliumlösung geleitet wurde, trat dieselbe Erscheinung ein. Der vierte Theil des ausgeschiedenen Iods betrug

38,9 — 36,8 — 35,2 Proc. des Salzes.

Nun ist der Iodgehalt nach

Formel I = 34,63, nach II = 30,02 Proc.

Wenn auch nicht genau, sind doch auch diese Versuche nur geeignet, für das krystallographisch bestimmte Doppelsalz die Zusammensetzung

$$(2\,\dot{Na}\,\ddot{\dot{J}} + 3\,NaCl) + 18\,aq$$

zu bestätigen, und es würde weiteren Erfahrungen vorbehalten bleiben, auch die Existenz der Verbindung

$$\dot{Na}\,\ddot{\dot{J}} + 2\,NaCl) + 12\,aq,$$

für welche wenigstens die eine meiner älteren Analysen sehr wohl spricht, von neuem darzuthun. Will man sie einer Beimischung von Chlornatrium zuschreiben, so hätte dasselbe 7,4 Proc. ausmachen müssen.

V. *Vermischte Mittheilungen;* *von R. Th. Simmler.*

I. Versuch einer Erklärung der eigenthümlichen Beleuchtung bei Sonnenfinsternissen.

Am 17. Juli 1860 Mittags machte ich mich von Glarus aus auf den Weg nach Klönthal, um am 18. das vielbesprochene Ereignifs der Sonnenfinsterniſs auf dem höchsten Gipfel des Hinterglärnisch (Ruchen, 9713 Schw. Fufs), wo möglich zu beobachten.

Ich wählte diese hohe Station am östlichen Endpunkte eines fast eine Stunde langen und $\frac{1}{4}$ St. breiten nach Westen sich erstreckenden blendend weifsen Gletschers, weil sie mir zur Beobachtung der Helligkeits- und Farbenänderung, sowie des Wechsels der Temperatur nicht ungeeignet erschien.

Nachdem ich den mir empfohlenen Führer, Christian Vordermann aus Glarus, in den Schlattbergen aufgefunden, traten wir die Reise nach dem Roſsmattthale und der Alp Zeinen unverweilt an.

Die Hitze längs den Kalkwänden des Wiggis war erstickend: 22,8° C. im Schatten, 30° C. in freier Luft im Sonnenschein, und 37,5° in dem kurzen Grase der Schlattalp. Schon um 4 Uhr folgte ein leichter Gewitterregen, auf Roſsmattalp aber geriethen wir in ein heftiges Gewitter, daſs uns bis auf die Haut durchnäſste und den ganzen Abend anhielt, so daſs wir erst 8 Uhr 10 M. in der Sennhütte auf Zeinen anlangten. Hier war die Lufttemperatur um halb 10 Uhr Abends immer noch $13\frac{3}{4}$° C., obschon 5153 Fufs über Meer.

Uebernacht fiel noch starker Regen und lieſs keinen günstigen Tag erwarten. Deſsungeachtet hellte sich Morgens 4 Uhr der nördliche Himmel auf, und wir verlieſsen am 18. früh 5 Uhr die Hütte, um uns über Bächialp nach dem

Glärnischgletscher zu begeben. Temperatur der Luft 12,5° C. Zeinenbach 4,5° C.

Man sagt, das häufige Erscheinen der »Salamandra atra« am frühen Morgen auf den Alpen prophezeie Gewitterregen für den Abend; diese Sage hat sich nur zu sehr erwahrt. Um Mittag tobte im Thale ein furchtbares Gewitter, das alle Rüfen löste und dessen Vorposten schon um 2 Uhr 20 Min. auf der Höhe des Feuerberges erschienen. Abends 5 Uhr wurden wir dann auch auf Rofsmatt gründlich gewaschen. Ich erwähne dieses interessanten Umstandes, da Hr. Prof. Heer vor 28 Jahren auf derselben Tour ganz die gleiche Erfahrung machte [1]).

Da mit steigendem Tage das Wetter immer mehr sich aufhellte, so liefs ich mich durch die gedachten Propheten nicht warnen; wir schritten vorwärts und erreichten die Lucke zwischen dem *Feuerberg* und den *Alterssätzen* um 9 Uhr 30 Min. Hier sieht man zum ersten Mal in's Klönthal hinunter. In einer Viertelstunde ist man bei der »letzten Weid,« steigt dann hinab auf das schöne Eismeer und nunmehr fast in gerader Richtung der Spitze zu. 11 Uhr 40 Min. stand ich auf dem höchsten Gipfel neben dem Steinmannli und zwar im herrlichsten Sonnenschein. In der That ein seltener und erhabener Standpunkt. Ueber sich den klar blauen Himmel; zu Füfsen nordwärts, in scheinbar endloser Tiefe, sein treues Spiegelbild im stillen grün umsäumten Klönthaler See; südwärts unter sich aber den blendenden Ersstrom mit der Todtenstille der Hochregionen. Hier wollte ich den Beginn der Finsternifs, der 2 Uhr 20 Min. ca. eintreten mufste, abwarten. Allein die schweren Wolkenmassen, welche den Tödi und Kärpf umlagerten und sich bald darauf in's Thal senkten und daselbst in einem furchtbaren Gewitter sich entluden, überzeugten uns schon um 1 Uhr, dafs unseres Bleibens auf dieser Höhe nicht seyn könne. Im Uebrigen war es uns sehr behaglich, denn die Temperatur der Luft betrug 22° C. im Schatten und 25¼° C. auf dem nackten Kalkstein (Seewerkalk) an

1) Vergleiche Gemälde des Kt. Glarus. 1846. S. 180 u. 613.

der Sonne. Bei der Verification der Nullpunkte der Thermometer, die ich hier bei guter Gelegenheit vornahm, stand das erste auf + 0,5 das zweite auf + 0,75°, welche Correction bei den obigen Temperaturangaben schon angebracht ist.

Um 1 Uhr traten wir den Rückweg an. Kaum hatten wir die Alterssätze hinter uns, 2 Uhr 20 Min., als uns schon grofse ergiebige Regentropfen überraschten; die Sonne war verdeckt und die Beobachtung der Immersion des Mondes in die Sonnenscheibe unmöglich. Doch zerrissen die Wolken dann und wann und durch das blaue Fenster strahlte die schon merklich abgeschwächte Sonne herein.

Es war 2 Uhr 50 Min., als ich zuerst durch das Fernrohr mit Blendgläsern die Bedeckung beobachten konnte, sie war bereits schon 3 bis 4zöllig. Wir befanden uns bei den »weifsen Steinen,« einigen isolirten überhängenden Felsen, unterhalb der Gletschermoräne, woselbst wir Proviant zurückgelassen hatten und nun Schutz gegen den Regen suchten. Die Thermometer zeigten hier, dem Sonnenschein ausgesetzt, 18° C., also 4° niedriger als auf dem Gipfel des Glärnisch, der um etwa 3500 Fufs höher liegt. Wegen der früher schon eingetretenen Bedeckung durch die Wolken und des fallenden Regens erlauben indefs diese Daten keinen maafsgebenden Schlufs. Die Beleuchtung war etwas trübe, und zeigte einstweilen nichts Auffallendes. Da sich der Himmel nicht klären wollte, so brachen wir 3 Uhr 10 Min. nach der Alp Werben auf. Die Thermometer waren innerhalb dieser 20 Minuten noch um 1° R. gefallen, zeigten also $16\frac{3}{4}$° C.

Unser Weg führte über sehr steile Wiesenhalden längs der imposanten Cascaden des Firnbaches. Auf einmal zerrifs der Wolkenschleier auf's Neue und jetzt war ich überrascht durch die magische Beleuchtung, die über die Alp ausgegossen war und das ganze Rofsmattthal erfüllte. Die Vegetation hatte nicht mehr das frische Grün an sich, es war vielmehr eine eigenthümliche braungelbe Farbennüance,

welche die Matten wie mit einem Schleier überzog. In diesem Momente sah ich nochmals mit dem abgeblendeten Fernrohr nach der Sonne; sie erschien nun mehr als eine schmale Sichel, die Hörner nach Nord-Westen gekehrt. Die Verfinsterung mochte für meinen Standpunkt im Maximum stehen, d. h. etwa 9,5 Zoll betragen. Meine Uhr zeigte 3 Uhr 21 Min.

Alle Schriftsteller, welche die Erscheinungen bei einer totalen oder mehr als $\frac{3}{4}$ partialen Sonnenfinsternifs beschrieben, stimmen darin überein, dafs die Beleuchtung einen überraschenden, fremdartigen, wahrhaft magischen (fast alle bedienen sich dieses Ausdruckes) Effect mache. Herr College Theobald, der die totale Sonnenfinsternifs von 1842 zu Montpellier beobachtet hatte, erklärte in einer Sitzung der naturforschenden Gesellschaft den Farbenton ebenfalls als einen braungelben.

In dem Referat über die Resultate der Beobachtung der letzen totalen Sonnenfinsternifs in Spanien von Dr. A. Drechsler, (Illustr. Zeitg. v. 8. Sept. 1860) liest man in Bezug auf die Beleuchtung Folgendes:

»Bald nachdem die Mondscheibe einen Theil der Sonnenscheibe bedeckte, veränderte sich die Farbe der Erderhellung. Es erhielt das Tageslicht erst einen »röthlichen,« dann einen blafsgelben Schimmer. Die Gränzen des Horizontes wurden schon vorher wie durch Staubwolken gesehen, der Himmel erschien über dem Horizont bleifarben, in gröfserer Höhe schwarzblau. Als die totale Finsternifs vollständig eingetreten war, erleuchtete ein ungewohntes Licht mit sehr schwachem Scheine die aller directen Sonnenstrahlen beraubte Gegend; man wufste nicht woher es kam und nirgends gewahrte man, dafs es auch nur den allergeringsten Schatten warf. Blickte man aus dem magischen Dunkel in die weite Ferne, wo die directen Sonnenstrahlen die Landschaft erhellten, so erschien dieselbe wie von elektrischem Lichte erleuchtet. So vergingen in einer Beleuchtung, die zwischen Dämmerung und Nacht lag und in ihrem »röthlichen« Schimmer einen jedem Beobachter

fremden Charakter offenbarte, mehr als drei volle Minuten.«

Hier entsteht nun die interessante Frage:

Woher dieses Fremdartige der Beleuchtung, woher diese braungelben oder röthlichen Farbentöne?

Ich kann nicht umhin, hier eine Idee zu äufsern, zu der ich vor Kurzem während einiger optisch-chemischen Untersuchungen gekommen bin. Wäre es nicht möglich, dafs diese zauberhafte Beleuchtung nichts anderes als ein *Fluorescenzphänomen* im Grofsen wäre, dafs eben deswegen so fremdartig erscheint, weil wir es so selten zu sehen gewohnt sind?

Bekanntlich hat Brewster schon vor einer Reihe von Jahren entdeckt, dafs eine Chlorophylllösung und grüne Pflanzentheile überhaupt mit prächtig blutrother Farbe fluoresciren; letztere erscheinen indefs durch ein blaues Kobaltglas betrachtet, mehr dunkel-braunroth, ebenso hat die Chlorophylllösung je nach der Verdünnung mehr oder weniger einen Stich in's Gelbe.

Wenn also die grünen Pflanzentheile durch diese Fluorescenz sehr wohl die rothen, braunen und gelblichen Beleuchtungstöne bei Sonnenfinsternissen erklären, so wird man sich doch noch fragen müssen: Woher kommt bei einer totalen Sonnenfinsternifs das zur Fluorescenz jedenfalls nothwendige bestrahlende Licht?

Diese Frage setzt uns keineswegs in Verlegenheit. Es ist ja gerade eine Eigenthümlichkeit fluorescirender Körper, das Auge nicht mehr afficirende Strahlen von hoher Brechbarkeit sichtbar zu machen. Diese selben Strahlen sind es aber auch, denen eine ganz besondere photo-chemische Wirkung zukommt, so dafs sie auf iodirte Collodiumplatten noch empfindlich einwirken, während das blofse Auge sich in völliger Finsternifs zu befinden glaubt. Es mufs für den Laien sonderbar klingen, wenn er hört, dafs die letzte totale Sonnenfinsternifs in Spanien photographisch fixirt worden sey. Dennoch ist dem so und hat nach dem oben Bemerkten nichts Auffallendes an sich. Wie man liest,

haben Secchi und Foucault vollkommen gelungene Photographien der Corona sammt den Protuberanzen erhalten, ohne mehr denn 30 Sekunden Expositionszeit zu bedürfen. Das Licht der Protuberanzen soll sogar momentan gewirkt haben.

Somit ist der Beweis geleistet, dafs es selbst bei einer totalen Sonnenfinsternifs, an Strahlen, geeignet die Erscheinung der Fluorescenz zu erzeugen, nicht mangelt und wir können die Frage nach dem Ursprung und Wesen der Corona ganz unberücksichtigt lassen.

Nun kann man sich auf experimentellem Wege überzeugen, dafs, je mehr man die fremden Strahlen, die zur Fluorescenz nichts beitragen, eliminirt, die Erscheinung um so reiner und brillanter hervortritt. An einer Chlorophyllösung bemerkt man die rothe Fluorescenz im vollen Sonnenlichte kaum; sehr schön dagegen, wenn wir ein Strahlenbündel mittelst einer Linse auf einen schmalen Lichtkegel zusammendrängen, den wir in die Flüssigkeit hinein dirigiren — oder indem wir selbige mit einem blauen Kobaltglase, welches nur chemische Strahlen (Blau, Violett und Ultraviolett, sowie etwas äufserstes Roth) durchgehen läfst, beschatten [1]). Dafs übrigens die Vegetation jeden Sonnentag fluoresciren mufs, und wir diese Fluorescenz lediglich wegen der Uebermacht der anderweitigen Strahlen nicht bemerken, läfst sich aus der Thatsache entnehmen, dafs eine Chlorophylllösung oder grüne Blätter, selbst im vollen Sonnenschein, prächtig rubinroth oder braunroth erscheinen, wenn man sie durch ein blaues Kobaltglas betrachtet. Ohne dieses Glas würden die fluorescirenden, sammt den durchgelassenen und reflectirten Strahlen vereint in unser Auge gelangen und wir würden wegen des gröfseren Reizes, den die grünen Strahlen auf der Retina verursachen, die Lösung nur grün sehen.

Was wir nun in unsern Cabinetten mit Diaphragmen, Linsen oder Kobaltgläsern bewerkstelligen, das leistet uns

1) Auch in der Beleuchtung einer Geifsler'schen Entladungsröre habe ich sie wahrgenommen.

bei einer Sonnenfinsternifs der Mond. Und indem seine Dazwischenkunft, die grellen Strahlen, die das Auge überreizen, abblendet, gelangen wir zur Erkenntnifs eines neuen Lichtes, das umgewandelt, und widerstrahlt von der grünen Erde den Raum erfüllt mit jenen zauberhaften Farbentönen, mit denen die Dichter das Reich Oberon's und Titania's so gerne ausschmücken.

II. Ein Erythrophytoskop.

Durch die unter I auseinandergesetzte Idee dazu geführt, die Vegetation öfters und zu allen Tagesstunden mit blauen Kobaltgläsern zu betrachten, veranlafste mich der überraschende und wirklich brillante Anblick, eine Art Operngucker, mit je zwei bis drei blauen Gläsern für jedes Auge, zu construiren.

Die Fassung bestand aus Carton, der mit mattschwarzem Papier überzogen war. Nicht ohne wesentlichen Nutzen ist es die Ocularöffnungen elliptisch, das Auge ganz bedeckend, zu machen, etwa so wie die Mundstücke bei Spirometern, damit in das Auge durchaus kein seitliches Licht eindringe, sondern alles die Objectivgläser durchlaufen habe.

Als ich letzten Sommer meinen Freund, Prof. Wild in Bern, auf die genannte Erscheinung aufmerksam machte und wir eine Reihe anders gefärbter Gläser in Bezug auf den Aspect der Vegetation probirten, fand derselbe eine sehr glückliche Combination, bestehend aus einem 1,5^{mm} dicken, durch die ganze Masse gefärbten Kobaltglase und einem eben so dicken und durchweg gefärbten sattgelben Glase.

Durch diese beiden Gläser sah man die Vegetation schon eben so roth wie durch drei Kobaltüberfanggläser (jedes 1,5^{mm} dick) und diefs hatte den Vortheil, dafs von zerstreut reflectirtem Sonnenlichte kein Violett durchgelassen wurde, welches sonst das Roth häufig trübte.

In der That zeigte mir die physikalische Spectralanalyse, dafs das gelbe Glas alles Licht vom äufsersten Roth bis gerade zur Linie *G* durchliefs; für den Fall nämlich, dafs nicht das blendende Sonnenbild im Spectrum erschien; in

diesem Falle aber sah ich die Doppellinie *H* mit bloſsem Auge noch sehr scharf und selbst nahe bis zu *L*.

Das blaue Kobaltglas, welches übrigens beim Erythrophytoskop immer die wesentliche Rolle spielt, lieſs einen Streifen äuſserstes Roth, von etwas ultra *A* bis hart vor *B*, kein Orange und Gelb, einen schmalen Streif Gelbgrün bis dicht vor *E*, ferner alle grünen Töne zwischen *b* und *F* und endlich alle blauen und violetten etwa bis zu *L* hindurch.

Die combinirten Gläser muſsten somit ein Absorptionsspectrum sehen lassen, wie Fig. 10 Taf. VII zeigt. Und in der That sah es genau so aus. Daraus erklärt sich nun, daſs man, mit dem *Erythrophytoskop* in die freie Natur blickend, alle Wiesen und Wälder dunkelroth (Nüance des Türkischroth) sieht.

Dieses Roth habe ich immer am schönsten in den Morgenstunden gleich nach Aufgang der Sonne gefunden, es zeigt sich dann wie selbstleuchtend. Auch ist es immer vortheilhafter im Schatten zu stehen und nach beleuchteten Objecten zu schauen. Das directe Sonnenlicht ist indeſs keineswegs nothwendig um das Roth der Wiesen zu sehen. Man sieht es auch bei ziemlich bedecktem Himmel.

Wer im Frühjahr, etwa in den Monaten März, April und Mai, nach einem Kunstgarten blickt, in dem die Rabatten, die Buchsumzäunungen etc. in neues Grün sich kleiden, der wird erstaunt seyn über das herrlich leuchtende Rubinroth, das die dunkeln Erdbeete umkränzt. Auch die neuen Zweige, Blätter und Blattknospen der Gebüsche zeigen sich in diesem Roth.

Die Wälder der Nadelhölzer, mit Ausnahme der Lärchen, sind mehr dunkelroth (*rubidus*) und haben nicht das Leuchtende wie das Laub.

Alle orangenfarbigen, gelben und braunen Blüthen (*Calendula, Erysimum Perowskianum, Caltha, Ranunculus, Cheiranthus Cheiri, Tagetes, Calliopsis* etc. etc.) haben eine gewisse Nüance des Blutrothen oder Scharlachrothen angenommen. Die verschiedenen gelben Wiesenranunkeln sehen

ebenso aus wie das Blutströpfchen (*Adonis aestiralis*), nur dafs auch die Antheren roth sind, während sie bei diesem bekanntlich schwarz erscheinen. Allerliebst sehen sich die Gänseblümchen (*Bellis*, auch *Bellidiastrum*, *Chrysanthemum* etc.) an. Die gelben Scheibenblümchen sind alle scharlachroth, während die weifsen Randblümchen weifs, d. h. eigentlich hellblau sich darbieten. Nichts gewährt einen täuschenderen Anblick von einer blutenden Wunde, als die Betrachtung eines gebrochenen Stengels von *Chelidonium majus* und dessen orangegelben Milchsaftes durch das Erythrophytoskop.

Ich habe diese Gläsercombination auf meinen Touren durch die Alpen stets bei mir geführt und in jeder Höhe dieselbe Beobachtung machen können. Das Roth der Alpweiden ist aber etwas matter als dasjenige der saftigen Wiesen der Thäler.

Ueberraschend ist es nun zu sehen, wie gleichzeitig der *Himmel* überall in einem reinem Cyanblau sich zeigt. Der Apparat eliminirt das weifse diffuse Licht unserer stets mit Nebelbläschen geschwängerten Luft und man hat das klare tiefe Blau, das an dem Himmel Süditaliens von allen Reisenden so sehr gepriesen wird. Die Tiefe der blauen Färbung nimmt übrigens in starker Progression vom Horizont nach dem Zenith hin, auch durch das Erythroskop gesehen, zu. Im Zenith erscheint der Himmel fast schwarz.

Endlich ist noch zu erwähnen, dafs alles Grün, das nicht vegetabilischer, sondern mineralischer Natur ist, z. B. das Schweinfurtergrün der Jalousien und mancher gefärbten Papiere, unverändert, höchstens etwas bläulich nüancirt zum Auge gelangt. In *Bündten*, *Glarus*, *Wallis* sah ich die Serpentine und grünen Verrucane deutlich grün; den *See* von *Davos*, von *Sils* und *Silvaplana* herrlich blaugrün mehr ins Blaue, ebenso die kleinen Gletscherseen in der Umgebung des *Piz Languard*, des *Körpfstock*, sowie den *Märjelensee* am Aletschgletscher. Entschieden blau erschien aber das Wasser des auch sonst herrlich blauen *Genfersees* und das Eis und Wasser in den unergründlichen Schrün-

den auf der Kuppe des *Tödi* und dem *Bifertengletscher* im Kanton Glarus.

Es bietet somit das Erythroskop ein Mittel dar, die Farbstoffe auf grünen Tüchern, auf Leder etc. sofort nach ihrer vegetabilischen oder mineralischen Natur zu unterscheiden. In der That habe ich die Probe an zahlreichen Zeugen, an den Seidenbändern der Damen und an vielen andern Dingen gemacht und immer bewährt gefunden.

Das blendend weifse *Licht der Firne*, sowie auch der *weifsen Wolken* erschien, wenn es sehr intensiv war, im allgemeinen weifs, sonst hatte es immer einen Stich ins Violette.

Die *vergoldeten Wolken* bei unter- und aufgehender Sonne werden im Erythroskop wie begreiflich glänzend carminroth. Desgleichen alles was *roth* ist, es müfste denn gerade homogenes Roth von der Brechbarkeit zwischen *B* und *C* seyn, welches gar nicht gesehen werden kann. Solch homogenes Roth ist sehr selten in der Natur, und dennoch ist mir ein Fall bekannt geworden, auf den ich später zurückkommen werde.

Alle *gelben Metalle* und *Legirungen:* Gold, Messing, Bronce; alle *gelben Farbstoffe* ohne Ausnahme, auch die mineralischen z. B. chromsaures Kali, Chromgelb, Curcuma, Quercitron etc. etc. erscheinen in verschiedenen Abstufungen eines oft sehr leuchtenden Roth; am allerwenigsten der Schwefel, der eigentlich fleischfarben erscheint. Das Schwefelgelb enthält übrigens viel Orange.

Die *braunen Farben* der Hölzer, Tabacke, Thierhaare, auch die menschliche Haut, erhalten im Erythroskop einen tief carmoisinrothen Schein.

Ultramarin wird sozusagen unverändert in seiner königsblauen Farbe betrachtet.

Ich habe im Sommer 1861 auf saftigen Alpenwiesen mehrmals Gelegenheit gehabt, — bei sonst dicht bedecktem Himmel, als das diffuse Tageslicht schon zu schwach war, um die Vegetation durch die beiden Gläser überhaupt noch zu sehen, — die Pflanzendecke bei der momentanen *Beob-*

achtung eines Blitzschlages zu beobachten. Auch unter solchen Verhältnissen schien alles Grüne deutlich roth. Wenn nun aber das Licht eines Blitzstrahls, ähnlich dem eines Funkens des Poggendorff'schen Inductionsapparates, kein äufserstes Roth enthält, so ist somit dasselbe durch die elektrische Beleuchtung und das Chlorophyll erzeugt worden.

Ich bin überzeugt, dafs der in Rede stehende einfache Apparat, den ich *Erythrophytoskop* oder kürzer, wenn man will, Erythroskop, genannt habe, wenn ihm auch keine wissenschaftliche Bedeutung zukommt, dennoch nicht weniger Beifall finden wird, als manche andere bekannte Vorrichtung für optische Unterhaltung.

Fast unnöthig ist es schliefslich zu sagen, dafs wenn man sich die geeigneten Gläser (die eben nicht nur Roth, sondern zugleich auch Blau und Grün durchlassen) in einer Handlung aussuchen will, man am sichersten geht ein Stück geschwärzten Cartons mit einer kleinen runden Oeffnung und ein Prisma mitzunehmen und sofort, gegen das helle Tageslicht gewendet, die Spectralanalyse zu machen. Findet man welche, durch die man die beschriebenen Absorptionsspectren wahrnimmt, so wird ihre Combination den Zweck nie verfehlen.

III. Einiges über die Fluorescenz- und Absorptionserscheinungen beim Blattgrün.

Als ich einmal die Idee gefafst hatte, die eigenthümliche Beleuchtung bei totalen oder nahezu totalen Sonnenfinsternissen sey der Fluorescenz der Vegetation zuzuschreiben, und als das Erythrophytoskop diese Idee so auffallend zu bestätigen schien, konnte ich nicht unterlassen, über diesen Gegenstand weiter nachzudenken und einige Experimentaluntersuchungen vorzunehmen.

Da ich in einigen Büchern z. B. Eisenlohr's Physik 8. Aufl. S. 268 gelesen hatte, dafs grüne Blätter und gelbe sowie braune Blüthen in der blauen Beleuchtung eines Kobaltglases roth *fluoresciren*, so nahm auch ich anfangs

schlechthin an, das Roth der durch das Erythroskop betrachteten Vegetation sey Fluorescenzroth, um so mehr, weil es in der That fast von derselben Nüance war wie der Fluorescenzkegel in einer mit einer Linse beleuchteten Chlorophyllösung.

In Anbetracht aber, dafs die Kobaltgläser ja auch äufserstes Roth von der Brechbarkeit *A* und *a* durchlassen, schien es mir doch nicht unwichtig zu untersuchen, *wie sich denn eigentlich eine Chlorophylllösung und grüne Pflanzenblätter in Bezug auf die Absorption und Reflexion der Spectralfarben verhalten würden.*

Liefsen grüne Blätter, gelbe Petalen, oder Lösungen von Chlorophyll und Xanthophyll rothes Licht von der niedrigsten Brechbarkeit durchgehen, so wäre das erythroskopische Roth der Vegetation kein ausschliefsliches Fluorescenzroth; es hätte z. Th. dieselbe Ursache wie das Roth der durch Kobaltgläser betrachteten mineralischen gelben Pigmente, d. h. es wäre eine Absorptionsfarbe — wie Helmholtz sehr richtig definirt — durch Subtraction gewisser prismatischer Farben aus dem weifsen Lichte entstanden.

Ich schritt zunächst zu einer kleinen Voruntersuchung über die Absorption gefärbter Gläser und Flüssigkeiten, die ich hier nicht in *extenso* wiedergebe, um so weniger als solche Untersuchungen schon vielfach anderwärts unternommen worden sind.

Unter Nr. II dieser vermischten Mittheilungen habe ich das Absorptionsspectrum eines 1,5^{mm} dicken durchgängig gefärbten Kobaltglases beschrieben. Da nun diese Absorption offenbar mit dem Kobaltgehalte des Glases in directem Zusammenhang steht, es aber nicht wohl thunlich ist, sich denselben für jedes Glas quantitativ zu bestimmen: so mache ich blofs die Mittheilung, dafs wenn einmal die Absorption durch Vervielfachung derselben Gläser soweit gediehen ist, dafs der isolirte grüne Streif bei *E* auch zum Erlöschen kommt, die Absorption von da an durch weitere Vervielfachung der Gläser in aufserordentlich langsamer Progression zunimmt.

Zwei meiner Kobaltgläser genügten um das isolirte Grün

bei *E* zu eliminiren und das übrige beträchtlich zu reduciren. Mit drei Gläsern hatte man fast alles erreicht, was selbst mit zehn Gläsern erreichbar war, d. h. alles Licht war reducirt auf das Roth zwischen *A* und *a* und das Blau und Violett zwischen *F* und *H*. Dieses gilt alles für diffuses Sonnenlicht bei heiterm Himmel; wurde aber der Spiegel des Heliostaten so gestellt, dafs das Sonnenbild im Spectrum sich so bemerklich machte, dann hatten alle farbigen Strahlen mehr penetrirende Kraft und durchsetzten selbst Medien, die man sonst für ziemlich homogen blau, gelb oder roth gehalten hatte.

Eine tiefblaue Lösung von *Kupferoxydammoniak* in einem Glaströgchen, dessen Wände 2,5^{cm} von einander entfernt waren, zeigte im diffusen Sonnenlicht und mit Hülfe eines Flintglasprismas oder des Mousson'schen *Spectroskops* alles Blau von *F* an und das Violett, letzteres sehr hell, so dafs ich mit blofsem Auge noch die Linien *L* und *M* deutlich erkannte. Wenn aber das Sonnenbild im Spectrum auftrat, in welchem Falle alle Farben bekanntlich fast weifs werden, so konnte man auch noch Grün, Gelb und selbst viel Roth erkennen. Betrachtete man die Sonne durch die Lösung und ein lichtrothes Ueberfangglas, so erschien sie immer noch blau. Alles Licht erlosch aber, wenn man vor die Kupferlösung ein tief rothes Kupferoxydulglas nahm.

Ein *lichtrothes Ueberfangglas* zeigte im diffusen Sonnenlicht nur alle rothen und orangen Töne, selbst wenig gelb; das intensive Sonnenlicht aber ging mit allen Farben durch, so dafs das Spectrum der Kupferoxydammoniaklösung in seiner ganzen Ausdehnung erkennbar war.

Hält man ein *grünes Blatt* (ich benutzte welche von *Ficus elastica* und *Gladiolus*) vor die lichtgebende Spalte, so erscheint diese natürlich grün; das Spectrum dieses Lichtes zeigt aber einen Absorptionsstreif, etwa den Raum im Rothen zwischen *B* und *C* einnehmend; das äufserste Roth war sichtbar bis zu *B*, ebenso Gelb und alle Töne in Grün und Blau, aber das Violett war von *G* ab gänzlich verschwunden.

Aeufserstes Roth geht also durch die grünen Blätter, während Orangeroth und Violett absorbirt werden.

Solches fand im gelben Sonnenlichte statt. Wenn aber die allgemeine Tageshelligkeit abnimmt und gar kein directes Sonnenlicht, sondern diffuses Himmelslicht das Blatt durchsetzt, dann wird die penetrirende Kraft des äufsersten Roth zu schwach; es kann den Widerstand, den ihm die Chlorophyllmolecüle entgegensetzen, nicht mehr überwinden, bleibt daher auf irgend einem Punkte seines Weges zurück und wird nicht mehr gesehen.

Das Spectrum des Lichtes, das durch ein *Ficus-* oder *Gladiolusblatt* gegangen war, sah daher am 8. Dec. Abends 4 Uhr so, wie Fig. 11 Taf. VII zeigt, aus, d. h. es war auf einem Streif Orange und Grün mit Gelb in der Mitte, alle continuirlich verbunden, reducirt. Ganz junge dünne gelbgrüne Blätter liefsen etwas mehr Orange und Grün sehen, selbst noch die ersten Anfänge von Blau.

Diese letzteren Versuche mit den grünen Blättern waren noch nicht so recht entscheidend, ob selbe äufserstes Roth durchlassen; denn möglicher Weise konnte ja durch die blauen und violetten Strahlen Fluorescenz von der Farbe des äufsersten Roth erregt worden seyn.

Um daher die Hauptfrage in Hinsicht der Erscheinungen beim Erythrophytoskop zu entscheiden, wurde folgendermafsen vorgegangen:

Durch eine enge Spalte wurde mit dem Heliostaten möglichst intensives Sonnenlicht auf ein Prisma von Flintglas (Quarzapparate standen mir leider nicht zu Gebote, zudem ist das Sonnenlicht im Monat December nicht gerade sehr günstig) geworfen. Das Spectrum wurde in einiger Entfernung mit einem schwarzen Schirm, der eine etwas erweiterte Spalte besafs, aufgefangen und die einzelnen Farbentöne vom Ultraroth aus successiv nach Violett hervortretend, durchgelassen. Diese ziemlich homogenen Lichter wurden auf das schwertförmige Blatt von *Gladiolus*, dessen Epidermis zum Theil abpräparirt war, projicirt und der Erfolg theils mit blofsem Auge, theils mit Zuhülfeziehung der

blauen und rothen Gläser, von denen ich oben sprach, oder des Erythroskops betrachtet.

Es zeigte sich, dafs das äufserste Roth: *A* bis *a* und *B*, auf der Oberfläche des Blattes keinerlei Veränderung erleidet. Orange und Gelb schienen etwas geschwächt, die grünen Töne waren aufserordentlich glänzend, auch Blau, Violett etwas matter, Ultra *H* dunkel. Der blaue Streif mit einem Kobaltglas betrachtet erschien grünlich, der violette violett. Mit einem rothen Glase betrachtet, erschien das Blau grünlich, das Violett aber schwach *röthlich*. Dieses Roth war also *Fluorescenzroth*. Dieselben Versuche wurden nun wiederholt, indem man das Blatt von der Hinterseite betrachtete, um das durchgegangene Licht zu prüfen.

Das äufserste Roth erschien recht schön und intensiv, namentlich wenn man es durch ein Kobalt- oder Kupferoxydulglas betrachtete. Dagegen erschien fast vollkommne Dunkelheit im Rothorange etwa zwischen *B* und *C*. Orange, Gelb, Grün, Blaugrün gingen durch, Blau und Violett erschienen gelbgrün, namentlich durch ein Kobaltglas; durch das rothe Glas aber entschieden *roth*, wenn auch nicht so intensiv wie das Ultraroth, so doch viel stärker als vorhin im reflectirten Lichte. Dieses Roth mufste daher ebenfalls *Fluorescenzroth* seyn; das leuchtende Grün war vielleicht ebenso durch Fluorescenz erregt.

Ein Versuch die Intensität der Farben, bevor sie auf das Blatt fielen, durch eine Sammellinse zu steigern, hatte hinsichtlich der Fluorescenz keinen günstigen Erfolg, weil jene aus Crownglas bestand. Zur Controle nahm ich nun auch einmal den Schirm weg und liefs das ganze Spectrum auf mein schwertförmiges Gladiolusblatt fallen, das ich im durchgelassenen Lichte betrachtete, wie oben. Durch das rothe Glas erschien nun das Spectrum *an beiden Enden roth*; mit dem Kobaltglas aber konnte ich im Violett und Blau nichts Rothes entdecken, vielmehr war alles dunkel und an der Stelle von Hellblau erschien Grün. Der Absorptionsstreif am rothen Ende hatte sich über das Gelb verbreitet und ein zweiter war im Grün erschienen.

Diese Versuche zeigen somit unzweifelhaft, dafs das rothe Licht zwischen A und B grüne Blätter durchsetzen und von ihrer Oberfläche reflectirt werden kann. Das irregulär reflectirte Roth hat man wohl auch nur im Sinne der Absorption aufzufassen, d. h. das weifse Licht dringt bis in eine gewisse Tiefe der Chlorophyllschicht ein, kehrt in Folge innerer Reflexion um und tritt, an gewissen Strahlen ärmer, als grünes Mischlicht heraus, und schliefslich, wenn es noch durch die Objectivgläser des Erythroskops gegangen ist, besteht es nur noch aus einer gewissen Summe rother Elementarstrahlen. Wir würden somit durch das Phyterythroskop selbst, wenn das Chlorophyll nicht die Fähigkeit hätte zu fluoresciren, die Vegetation roth sehen müssen.

Man kann nun immer noch die Frage aufwerfen: *Sind bei diesem, durch gewöhnliche Absorption entstandenen, rothen Lichte nicht auch rothe Fluorescenzstrahlen?*

Diese Frage entscheidet sich dadurch, dafs man untersucht, ob irgend welche Strahlen des Spectrums im Stande sind, im Chlorophyll durch Fluorescenz rothe Strahlen von der Brechbarkeit zwischen *A* und *B* zu erzeugen, — denn nur diese durchdringen ja die Kobaltgläser.

Man sollte nun glauben, dafs diefs der Fall sey, denn man sieht ja den blutrothen Lichtkegel in einer Chlorophylllösung durch Kobaltgläser nur noch um so schöner roth.

Ebenso ist in dem sonst sehr lesenswerthen nur etwas kurz gehaltenen Schriftchen von Pisko, »Ueber die Fluorescenz des Lichtes, Wien 1861 S. 35,« zu finden: »Je nach dem fluorescirenden Stoffe betheiligen sich (an der Fluorescenz) auch tiefer tönende Farben (als Violett und Blau), z. B, bei dem Chlorophyll alle Strahlen bis Roth, selbst diese nicht ausgenommen. An einer andern Stelle heifst es: ein Sonnenspectrum auf ein Glaströgchen mit Chlorophylllösung geworfen, erscheint in seiner gewissen Ausdehnung roth, wenn auch in verschiedenen Tönen.« Diese selben Angaben habe ich übrigens zeither im Original, d. h. in der Uebersetzung der Stokes'schen Arbeit in diesen Annalen gelesen.

Offen gestanden, mir ist es nicht gelungen dieses so genau wiederzusehen. Zwar gebe ich zu, ich operirte ohne alle Quarzapparate und im Monat December bei etwas duniger Atmosphäre; das Sonnenlicht mochte daher von dem Maximumsgehalt an Fluorescenz erregenden Strahlen ziemlich entfernt seyn. Defsungeachtet habe ich mich durch gewisse Gläsercombinationen von der Richtigkeit der Stokes'schen Angaben überzeugt. Indessen will ich referiren über das, was ich selbst unter obigen Umständen beobachtet habe.

Aus gewöhnlichen Wiesengrasblättern wurde, nachdem denselben durch Abkochen mit Wasser der Gerbstoff entzogen worden war (das hellbraune Decoct fluorescirte grünlich gelb), mit Alkohol und Aether ein Chlorophyllauszug gemacht. Derselbe erschien in dünnen Schichten im durchgehenden Lichte saftgrün oder moosgrün; im reflectirten Lichte auf schwarzem Tuch als Hintergrund aber dunkel braunroth, etwa so wie das Pigment der Dracena Draco in Masse erscheint. Diese ätherisch-alkoholische Chlorophyllösung war nun so concentrirt, dafs sie in den Glasfläschchen von 2,5^{cm} Weite im durchfallenden Lichte schon gar nicht mehr grün, sondern tief rubinroth erschien. Ja man konnte die blofse Sonnenscheibe dadurch betrachten, auch sie erschien tief rubinroth. Selbst im trübsten auffallenden Tageslichte bemerkte man deutlich die braunrothe Farbe. Das Grün verrieth sich in der That nur beim Umschwenken in ganz dünnen Schichten. Wir haben also hier einige Analogie zu der Lackmustinktur, die in dünnen Schichten blau, in dicken im durchfallenden Lichte aber ebenfalls roth erscheint.

Wie zu erwarten stand, war der Lichtkegel einer Linse in dieser Chlorophyllösung intensiv blutroth, aber nur an der Oberfläche; aus dem Innern heraus konnte das Licht des Kegels bei rechtwinkliger Betrachtung gar nicht dringen. Lucus a non lucendo! Rubinroth (d. h. transparent) war er, wenn man ihn in diametraler Richtung betrachtete. Verdünn-

tere Lösungen zeigen sonst in diesem Falle den Lichtkege immer grün, und erst in einem Winkel von etwa 20°, vo der Opposition an, beginnt er sich röthlich zu zeigen. An tiefsten und undurchsichtigsten erscheint er, wenn man ih von oben rechtwinklig betrachtet.

Durch Kobaltgläser oder das Erythroskop betrachtet, wir die ganze Lösung auf einmal hellroth, wie transparent; abe der Lichtkegel hebt sich sehr leuchtend roth aus dem Ro then hervor.

Es handelte sich nun darum, zu untersuchen, ob diese Roth der Chlorophylllösung lediglich durch Fluorescen hervorgerufen sey.

a. Untersuchung der Chlorophylllösung nach der Methode der Absorbentien.

Von allen gefärbten Gläsern, die mir zu Gebote stan den (hauptsächlich wurden immer die oben genannten be nutzt), waren nur die *grünen* der Erzeugung des blutro then Lichtkegels ungünstig; für die übrigen, d h. die rothen orangefarbigen gelben, blauen und violetten fand ich da von Stokes und Pisko Angegebene bestätigt.

Die grünen Gläser, soweit ich eine Varietätensammlun derselben prüfen konnte, hatten alle das Gemeinsame, im diffusen Sonnenlichte für die Strahlen von *A* bis *C* undurch sichtig zu seyn; in verschiedenem Grade trübe waren sie für die orangen und gelben Strahlen. Für Violett waren sie ebenfalls dunkel. Das Blau ging in der Regel in dem Grad besser durch, als sie weniger Orange oder Gelb durchliefsen.

Wenn nun diese grünen Gläser als Objectiv absorben dienten, so wurde das Roth des Lichtkegels sehr gedämpft; derselbe erschien eigentlich braun, d. h. gelbgrün mit etwas Roth. Dienten rothe oder blaue Gläser als Oculare, so erschien der braune Lichtkegel roth, durch grüne Gläse leuchtend grün und durch Kupferoxydammoniaklösung wa er kaum, mit unbestimmter Farbe, sichtbar. Wurde der au die Vorderfläche des Glases projicirte braungrüne Fleck mit einem Flintglasprisma betrachtet, so erhielt man ein Spec-

trum, bestehend aus einem schmalen Streif *Carmorsinroth* und einem breiteren *Gelbgrün;* beide trennte ein *dunkler Streif* von der Breite des rothen, weil eben Gelb und Orange fehlten.

Das rothe Licht konnte also hier Fluorescenzlicht seyn; ob das Grüne auch, scheint mir noch unentschieden.

Eine Kupferoxydammoniaklösung von solcher Concentration, dafs, als selbst das Bild der Sonne im Spectroskop auftrat, kein rothes Licht zu bemerken war, wurde nun als Objectiv absorbens angewandt. Der blaue Lichtkegel verwandelte sich in der Chlorophylllösung in einen purpurnen (wegen Mischung des Roth mit Violett), war aber nicht durch die ganze Flüssigkeitsschicht hin zu verfolgen, sondern er erlosch bald nach seinem Eintritt. Auf der Vorderfläche des Trögchens erblickte man eigentlich zwei Kreise, die sich durchschnitten, einen blauvioletten und einen purpurnen. Ersterer war der regulären Reflexion am Glase zu verdanken. Mit dem Prisma betrachtet, erschienen zwei längliche Ovale, das äufserste carminroth, das zweite gelbgrün, beide durch einen schmalen schwarzen Streif getrennt, zum Schlufs blau und violett wegen des reflectirten Lichts des Glases.

Durch ein blaues oder durch ein grünes Glas war das purpurne Licht nicht sichtbar, wohl dagegen durch ein rothes: aber dann nicht mehr purpurn sondern carminroth.

Dieser Versuch beweist: *dafs blaues und violettes Licht rothes und gelbgrünes Fluorescenzlicht induciren können, dafs aber das Roth nicht dem äufsersten Roth zwischen A und B angehört, welches durch Kobaltglas geht, sondern dafs es zu den Strahlen von der Wellenlänge zwischen B und C gerechnet werden mufs.*

b. Untersuchung der Chlorophylllösung nach der Spectralmethode.

Ich beabsichtigte jetzt zu untersuchen, welche einfachen Lichter überhaupt fähig seyen, Fluorescenz in der Chlorophylllösung zu induciren. Da ich indessen über Quarzlinsen, Quarzprismen, Quarztröge nicht verfügen konnte und diese

zu so subtilen Versuchen fast unentbehrlich sind, so lege ich auf die von mir gewonnenen Resultate keinen besonders hohen Werth, halte aber deren Mittheilung doch nicht für ganz zwecklos.

Als ich das Trögchen mit der Chlorophylllösung vor die Spalte am Heliotropenapparat brachte und Sonnenlicht auf dieselbe fallen liefs, erschien die Spalte rubinroth gefärbt. Das war nichts Neues. Die prismatische Analyse zeigte aber zu meiner Verwunderung, dafs dieses Licht vollkommen homogenes äufserstes Roth war von der Brechbarkeit *A* bis *B*, denn durch das Erythroskop konnte es gesehen werden; vollkommen finster wurde es aber, wenn man noch ein Trögchen mit Kupferoxydammoniak vorstellte.

Eine Chlorophylllösung von solcher Concentration (ich werde mich später bemühen den Chlorophyllgehalt zu ermitteln) als Schicht von 2,5^{cm} Dicke genommen, ist somit eins der seltenen Mittel, durch Absorption vollkommen homogenes Roth zu erzeugen.

Einen Theil der Chlorophylllösung verdünnte ich durch Aetheralkohol so lange bis die Spalte unter gleichen Umständen satt grün gesehen wurde.

Betrachtete man auch dieses Licht durch ein Prisma, so sah man wieder das äufserste Roth etwa von *A* bis *B*, dann zwischen *B* und *C* einen Absorptionsstreif, nun einen schmalen Streif Orangeroth, jetzt wieder einen breiteren Absorptionsstreif bis zu *D*, von da an gelbes und grünes Licht bis zu *E* hin, hierauf einen Absorptionsstreif über den Linien *b* und endlich ein schmales Stück Blaugrün bei *F*. Die blauen und violetten Töne waren ausgelöscht (Fig. 12 Taf. VII).

Diese Absorptionsspectren sind alle nur nach dem Augenschein gezeichnet. Man sieht indefs, dieses Spectrum nähert sich schon der Absorption der grünen Blätter im hellen Sonnenlicht.

Um nun zur Hauptsache zu kommen, erzeugte ich ein möglichst intensives und reines Sonnenspectrum mit Hülfe eines Flintprismas. Genau wie früher wurden einzelne Farben mit einem Schirm, in dem sich eine Spalte befand, isolirt

zuerst roth, dann orange, gelb usw. Diese einfachen Lichter liefs ich auf das Trögchen mit Chlorophylllösung fallen. (Es war die concentrirtere Lösung.)

Das Roth von *A* bis *B* etwa setzte querdurch, so dafs es auf einen dahinter stehenden weifsen Schirm gesehen wurde, wenn auch etwas geschwächt. Von oben in das Trögchen sehend, konnte ich aber zunächst der Glaswand eigentlich keine erhöhte Intensität oder eine Veränderung der Farbennüance wahrnehmen, dagegen vom Roth von *B* bis *C* und Orange wollte es mir scheinen, als sey hier in der That in der äufsersten Schicht ein leuchtenderes Roth vorhanden. Die ursprünglichen Strahlen setzten bis in eine gewisse Tiefe fort und erloschen dann. Bei Gelb und Grün schienen mir die Farben etwas lebhafter zu werden, aber eine Umwandlung in Roth konnte ich nicht constatiren Erst im Blau begann längs der Glaswand eine schmale schwach leuchtende purpurrothe Linie aufzutreten, die durch ein Kobaltglas betrachtet grün, durch ein rothes Glas gesehen aber carminroth erschien. Im Violett und Ultraviolett war die Purpurlinie breiter und heller. Betrachtete ich die purpurne Linie von vorne oder von oben mit einem Prisma, so zerfiel sie in zwei gesonderte, eine carminrothe und eine gelbgrüne, beide durch einen dunklen Streif getrennt. Oft hing dem Grünen auch noch Blau und Violett an, was der Reflexion der Glaswand zuzuschreiben war.

Zur Controle nahm ich hierauf das Trögchen mit der verdünnten Chlorophylllösung und liefs das ganze Spectrum darauf fallen oder färbte es successive durch die einzelnen Farben. Aber auch hier begann eine deutliche Farbenänderung erst in Blau und zwar wieder purpurroth bis zum Ultravioletten. Die rothen, orangen, gelben und grünen Töne sah ich quer durch das Trögchen setzen und auf einem dahinter gestellten Schirm erscheinen; dabei zeigten sich allerdings die Stellen zwischen *B* und *C* und im Orange bis Gelb sehr geschwächt, ebenso an einer Stelle im Grünen; Blau und Violett erloschen schon gleich zu Anfang, sie inducirten ja das purpurne Fluorescenzlicht.

Soweit meine Versuche über die Fluorescenz und Absorption des Chlorophylls, die alle, ich wiederhole es, im Interesse der Wissenschaft im Monat December (1861) angestellt worden sind, wo also die Sonnenstrahlen wegen der schiefen Incidenz fast das Minimum ihrer Leuchtkraft besafsen.

Folgerungen.

Meine Versuche, die eigentlich zu dem speciellen Zweck einer Erklärung der Erscheinungen im Erythroskop angestellt wurden, und die in ihren Resultaten wesentlich mit den Ergebnissen der Beobachtungen von Ångström [1]), Harting [2]), Stokes [3]) und Salm-Horstmar [4]) übereinstimmen und als Bestätigung derselben dienen können, erlauben nun folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Grünen Pflanzenblättern kommt die Fluorescenz ebenso gut zu wie der Chlorophyllösung; aber sie ist im Vergleich zu dieser sehr schwach. Die Ursache dieser schwächeren Fluorescenz ist offenbar einmal in der geringeren Menge influencirter Chlorophylltheilchen, und dann in den anderweitigen Körpern des Blattes, denen ebenfalls Fluorescenz zukommt, zu suchen.

2) Die Fluorescenzfarbe beim Blattgrün ist eine rothe und eine grüne, wobei im Auge unmittelbar wesentlich nur der Eindruck der ersten obwaltet.

3) Das rothe Fluorescenzlicht, welches durch die blauen und violetten Strahlen erregt wurde, gehört zu den Wellenlängen zwischen *B* und *C* und kann somit die Gläser des Erythrophytoskops nicht durchdringen. Die übrigen Strahlen: grün, gelb und orange, namentlich die zwischen *B* und *C*, erregen rothes Licht von der Brechbarkeit *A* und *B*, welches somit im Erythroskop gesehen werden kann.

4) Defsungeachtet ist das erythroskopische Roth der

1) Pogg. Ann. 1854 Bd. 93 S. 475.
2) Ibd. 1855 Bd. 96 S. 543.
3) Ibd 1854 4. Suppl. S. 217.
4) Ibd. 1855 Bd 94 S. 267.

Vegetation gröfsentheils diaphanes Roth und reflectirtes Roth (Durch Absorption der übrigen Strahlen aus dem weifsen Licht entstanden.). Um nichts anderes als rothes Fluorescenzlicht zu sehen, müfste man nach Gläsern oder Flüssigkeiten suchen, die lediglich die Strahlen zwischen *B* und *C* durchlassen.

5) Da das Fluorescenzlicht gewöhnlich heller ist als die inducirende Farbe, so ist es erklärlich, dafs bei einer totalen Sonnenfinsternifs das durch die Dunkelheit empfindlich gewordene Auge die rothen Fluorescenzstrahlen der Vegetation bemerken kann; namentlich die von der Brechbarkeit zwischen *B* und *C*.

6) Der Umstand, dafs das blutrothe Fluorescenzlicht der Chlorophylllösungen prismatisch in zwei geschiedene Portionen Roth und Grün zerfällt, scheint darauf hinzudeuten, dafs das Chlorophyll aus zwei besonderen Bestandtheilen zusammengesetzt ist, von denen der eine hauptsächlich roth, der andere hauptsächlich grün fluorescirt.

Diese letzte Folgerung konnte unmittelbar controlirt werden, denn Frémy und in neuester Zeit Kromayer[1]) haben ja nachgewiesen, dafs das Chlorophyll sich in einen gelben (Phylloxanthin) und in einen blauen (Phyllocyanin) Farbstoff zerlegen läfst.

Aus 375 Grm. grüner Blätter der verschiedenen Wiesengrasarten wurde möglichst reines Chlorophyll nach der Methode von Kromayer dargestellt, die eine Hälfte nach Kromayer, die andere nach Frémy gespalten.

Das in Flocken abgeschiedene, gallertartig werdende, rein gelbe Xanthophyll löste sich leicht in Aether, nachdem es mit Salzsäure gewaschen worden war, unter Hinterlassung schmutzig weifser Flocken. Die Lösung erschien ziemlich gesättigt rein gelb, und *fluorescirte intensiv roth*, schwächer, wenn das Licht erst durch eine Kupferoxydammoniaklösung gegangen war. Legte man etwas von der gelben schmutzigen Masse auf ein Porzellantäfelchen und beschattete sie mit einem Kobaltglase, so erschien sie purpurn mit ei-

1) Chem. Centralblatt 1861 S. 393.

nem Ueberwurf von Blauviolett, unter diesen Verhältnissen mit einem zweiten Kobaltglas oder dem Erythroskop betrachtet, aber herrlich leuchtend rubinroth (falls mit einer Linse concentrirtes Licht durch das blaue Objectivglas geworfen wurde).

Wenn die gelbe schmutzige Masse einige Tage in verschlossenen Gefäfsen sich selbst überlassen bleibt, so löst sie sich wohl noch in wässeriger Salzsäure, nicht mehr aber in Aether.

Als ich das Absorptionsspectrum der Xanthophylllösung mit dem Mousson'schen Spectroskop betrachtete, sah ich zwei charakteristische breite dunkle Streifen rechts und links von einer schmalen rothen Lichtlinie, in der die Linie *C* zu bemerken war. Das äufserste Roth ist von *B* ab sehr hell und läfst namentlich die sonst schwer erkennbare Linie *A* mit grofser Schärfe beobachten. Ein matterer Absorptionsstreif fand sich noch im Gelbgrünen, nahe bei *E*. Zwischen *F* bricht das Spectrum ab.

Bei gegebener Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht war der Anblick des Spectrums der in Fig. 13 Taf. VII verzeichnete.

Die wässerige salzsaure Lösung des zweiten Bestandtheils des Chlorophylls hatte eine tief blaugrüne Farbe, um so reiner blau, je dicker die absorbirende Schicht war. Offenbar enthielten die von mir benutzten winterlichen Blätter weit mehr Phylloxanthin als Phyllocyanin. Das Spectrum der Cyanophylllösung zeigte zwei aufserordentlich breite Absorptionsstreifen, den ersten im Roth, Orange und Gelb, so dafs in dessen Tönen nur noch das äufserste Roth zwischen *A* und *B* wahrgenommen wurde; den zweiten im Lichtgrün, etwa zwischen *E* und den nächst schärfern Doppellinien jenseits *C*; Blaugrün und Blau gingen durch. Denkt man sich die beiden Spectren algebraisch summirt, so wird ein Spectrum resultiren, das wesentlich auf drei lichte Streifen reducirt ist, nämlich einen im äufsersten Roth, einen im Gelbrün und einen dritten im Blaugrün-Blau. Es ist

nicht schwierig sich Chlorophylllösungen zu bereiten, welche wirklich diese drei hellen Streifen im Spectrum zeigen.

Die *Fluorescenz* der Cyanophylllösung erscheint *meergrün*, die Nüance wird wohl am besten durch das griechische Adjectivum γλαυκος bezeichnet.

Somit hat sich die Folgerung 6) bei der Controle vollkommen bestätigt.

IV. Fluorescenz einiger anderweitiger Flüssigkeiten.

Ohne Ansprüche auf Priorität zu machen registrire ich hier eine *graugrüne* Fluorescenz für *Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Terpentinöl, Krummholzöl, Aceton, Glycerin, Fuselöl, Bittermandelöl,* concentrirte Lösungen von *essigsaurem Ammoniak, essigsaurer Thonerde* und *salpetersaurer Magnesia.*

Einen *gelben* Lichtkegel sieht man in *Nitrobenzin* und *Galläpfeltinctur;* einen *grüngelben* in *Leberthran, Chlorschwefel* (S_2Cl) und *Lavendelöl.*

V. Gallussäure in Bündner Rothwein; Löslichkeit des Traubenfarbstoffes.

Da es mir öfter vorgekommen, dafs ich Weine auf Echtheit in Farbe, Weingeistgehalt usw. zu prüfen hatte, so theile ich hier einige Erfahrungen mit.

Gallussäure ist bis jetzt in keinem Weine aufgefunden worden; Mulder hält es indefs für sehr wahrscheinlich, dafs sie darin vorkomme.

Es ist nicht schwer Gallussäure in den Bündner Rothweinen sehr deutlich nachzuweisen.

Aus 100 Ccm. Wein wurde die Gerbsäure mit Fischleim entfernt, dann das Filtrat mit Wasser verdünnt, bis die Farbe hell genug war, um eine Veränderung zu erkennen, jetzt Eisenchlorid zugesetzt. Es entstand eine grünbraune Färbung, die bei stärkerer Verdünnung, an der Luft stehend, allmählig violett wurde und schliefslich schwarzblaue Flocken fallen liefs. Bei der hiesigen Weinbereitungsme-

thode, nach welcher der junge Wein Wochen ja Monate lang auf den Trestern so zu sagen offen liegen bleibt, wäre es schwer zu begreifen, wie da nicht Gallussäure durch Zersetzung der Gerbsäure mit in den Wein kommen sollte.

Scheidet man aus Wein nach Mulder's Methode den blauen Traubenfarbstoff ab, was ich oft gethan habe, so findet man, dafs dieses Traubenblau, welches in dünnen Schichten auf einem Uhrglase schön irisirt, wie in der Traube selbst, auch in den sogenannten Fruchtäthern (wenigstens in essigsaurem und buttersaurem Aethyloxyd) etwas, mit violetter fast rein blauen Farbe löslich ist und durch Verdunsten derselben wieder im ursprünglichen Zustande erhalten werden kann. Ammoniak macht es erst grün und zerstört es dann zu einer braunen Substanz.

VI. Analyse einiger Kalksteine.

Ausgeführt von Lorenz Steiner von Lavin und Alois Held von Zizers, Eleven an der Bündnerschen Kantonschule.

a) Kalkspath und Kalkstein vom Luziensteig.

Wenn man von den Festungswerken aus auf dem gedeckten Wege gegen die Blockhäuser ansteigt, so findet man auf breiten Klüften des hellgrauen, klingenden, für Jura angesprochenen Kalksteines, ausgedehnte Drusen von Kalkspathkrystallen. Diese bilden das zweifach stumpfere Rhomboëder mit in der Richtung der Gegenrhomboëderkante gestreiften, und etwas gekrümmten Flächen. Die Randecken sind normal abgestumpft bis zum gegenseitigen Durchschnitt, so dafs die Hexagonalsäule sehr deutlich repräsentirt ist.

Die Analyse ergab:

	Kalkspath	Kalkstein
Kieselsäure	—	0,0690
Eisenoxyd	0,0060	0,0030
Kohlensauren Kalk	0,9837	0,8660
Phosphors. Magnesia	0,0051	0,0043

Berechnung:

	Kalkspath	Kalkstein
Kieselsäure	— Proc.	6,90 Proc.
Kohlensaures Eisenoxydul	0,87	0,43
Kohlensaurer Kalk	98,37	86,60
Kohlensaure Magnesia	0,38	9,03
Summa	99,62	102,96

Der Kalkstein ist also etwas dolomitisch und mit Ausnahme der Kieselerde und der organischen Substanzen sind alle seine Bestandtheile auch in den reinen Kalkspath übergegangen, dessen mineralogische Formel in Rücksicht auf die isomorphe Vertretung geschrieben werden mufs:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Fe\\Mg\end{matrix}\right\} O,CO^2.$$

b) **Felsberger Dolomit und Lichtensteiner Ostreenkalk.**
Analysirt von Alois Held.

Der Dolomit stammt vom Felssturz, der schwarze mit Eisenoxydhydrat überzogene Lichtensteiner Kalk aus dem ehemaligen Gletschertobel gleich unter der höchsten Spitze des Calanda. *Ostrea macroptera* findet sich schaarenweise darin. In demselben läfst sich auch *Phosphorsäure* in merklicher Menge nachweisen.

	Dolomit	Ostreenkalk
Unlösliches (SiO_3, Thon)	1,65 Proc.	16,85 Proc.
Thonerde + Eisenoxyd	0,71	5,60
Kohlensaurer Kalk	55,87	58,32
Kohlensaure Magnesia	41,02	21,84
Summa	99,25	102,61

Wie man sieht, ist das Felsberger Gestein ein typischer Dolomit, dem die Formel $(CaO + MgO)$, CO_2 zukommt. Der Lichtensteiner Kalk ist ein sehr unreiner thonigkiesliger, aber dolomitischer Kalkstein [1]).

1) Ich habe mich nicht gescheut die beiden, einen etwas grofsen Ueberschufs zeigenden, Analysen der Kalksteine mitzutheilen, weil dieser Fehler im Grunde den Geologen doch nicht verhindert, eine Einsicht in die wesentliche chemische Zusammensetzung dieser alpinen Gesteinsmassen zu bekommen.

VI. *Ueber die nähern Bestandtheile des Meteoreisens; von Freiherrn v. Reichenbach.*

XX.

Ueber das Schwefeleisen.

Welch weite Verbreitung der Schwefel in den Meteoriten hat, ist bekannt. In einigen wenigen kommt er deutlich *gediegen* vor, und zwar wurde diese zuerst im *Bishopville* als eine Seltenheit von Hrn. Shepard entdeckt. Man sieht ihn darin unvermengt, blafs und rein schwefelgelb in kleinen Nestern vorkommen, und ich habe diefs in mehreren Exemplaren unzweideutig wahrgenommen. Einen dem ganz ähnlichen Fall habe ich letzten Sommer im brittischen Museum zu London beobachtet. Ein Exemplar vom *Petersbourgh* von zwei Unzen Gewicht zeigt nahe unter der Rinde einen blafsgelben Körper eingeschlossen von der Gröfse des Querschnitts einer Speiselinse. Er ist krystallinisch blätterig auf dem Bruche, rein schwefelgelb von Farbe, leicht zerreiblich unter der Messerspitze und zwischen den Zähnen knirschend mit der Eigenthümlichkeit des Schwefels; ich war nicht in der Lage, die Untersuchung weiter führen zu können, nahm aber die Ueberzeugung mit mir fort, dafs die schwefelgelbe Substanz in der That nichts anderes seyn könne, als Gediegenschwefel. Diese beiden Meteoriten zeichnen sich in der gemeinschaftlichen Beschaffenheit aus, dafs sie wenig Eisen enthalten, dafs wenige selbst aber zusammengedrängt in einzeln zerstreute gröfsere Gediegeneisenkörner. Eine solche ungewöhnliche Concentration des Eisens einerseits, neben einer ebenso ungewöhnlichen Concentration des Schwefels anderseits, wird schwerlich ganz zufällig seyn, wenn wir auch die Ursachen des Zusammentreffens für jetzt noch wenig einzusehen vermögen.

In Form von *Schwefeleisen* ist der Schwefel nächst dem Eisen in den Meteoriten der verbreitetste aller Bestand-

theile; es giebt vielleicht keinen einzigen Meteoriten, in welchem Schwefeleisen gänzlich fehlte. Wir haben genaue neuere Analysen vom *Stannern*, in welchen Schwefel nicht vorkommt. Und doch besitze ich verschiedene Exemplare von diesem mährischen Luftsteine, in welchem mehrere Nester von Schwefeleisen mit blofsem Auge sichtbar vorhanden sind. Diefs beweist jedoch nur, dafs Bruchstücke der Analyse unterworfen wurden, in welchen zufällig ein solches Schwefeleisennest nicht vorhanden war, und benimmt dem Werthe einer solchen Analyse nichts, thut aber auf der andern Seite dar, dafs auch diese, die in manchen Handstücken ganz frei davon zu seyn scheinen, sichtbare Mengen davon gleichwohl beherbergen. In ähnlicher Weise fand Vauquelin keinen Schwefel im Barbotan, Howard keinen im Tabor, Dufrénoy keinen im Renard, Fischer keinen im Hauptmannsdorf, John keinen im Durango, Bergemann weder im Ocotitlan, noch im Cosby, noch im Misteca; und doch sieht man in allen diesen Meteoriten das Schwefeleisen schon mit blofsen Augen, wenn man sie aufmerksam betrachtet.

Die Art wie es vorkommt, die Form seiner sichtlichen Erscheinung, ist von auffallender Verschiedenheit. Man findet es auf polirten, aber ungeätzten Schnittflächen der Meteoriten in folgenden drei Farbzuständen:

1) *Broncefarbig*, bald wie polirtes, bald wie mattes, ungeputztes Kanonenmetall;
2) *Weifsgelb* mit einem Stich ins Graubraune;
3) *Weifslichgelb*, so hell und blafs, wie ich sonst keine andere Schwefeleisenverbindung jemals sah.

Mit der ersten, *der Broncefarbe*, sieht man es sehr häufig, ja bei weitem am zahlreichsten auftreten, und zwar in mehr als zollgrofsen Stücken auf *Xiquipilco*, *Lenarto*, *Cosby*, *Sevier*, *Ashville*, *Caryfort*, *Ocotitlan*, *Caille*, *Seeläsgen*, *Schwetz*, *Claiborne*, *Rasgate*, *Bemdego*; in der Sammlung des Berliner Universitätsmuseums fand ich es in diesen Grösen auf *Grünberg*, *Union County*, *Chester* und *Tazewell*; in der Sammlung der Göttinger Universität bei Hrn. Wöh-

ler auf *Toluca* und auf *Mauerkirchen*, bei welch letzterem es sehr schön auf der Oberfläche sitzt; im brittischen Museum zu London auf einem Prachtstück von *Lockport* in reichlicher Entwicklung; auf *Arwa*, auf *Lenarto*, dem kleineren Gegenstücke von dem Meinigen und mit eben denselben grofsen kreisrunden Magnetkiesen ausgerüstet; endlich auf einer grofsen Platte von *Moorfresborn*; auf einem flachen *Arwa*, dem noch unverletzten Hauptfunde desselben, in meiner Sammlung, 75 Pfund schwer, habe ich davon ein Beispiel von 5 Zoll Länge und verhältnifsmäfsiger Breite; am reichlichsten fand ich es auf dem neuen zwei Centner schweren Eisenblock des Hrn. Tennant, nunmehr an Hrn. Shepard verkauft, den ich bei ersterem in London sah und der erst jüngst aus *Mexico* herübergebracht, noch ohne bekannten Fallort ist, aber auf seiner soeben entblösten Schnittfläche wohl zum Drittheile aus Schwefeleisen besteht. In kleineren Antheilen, ungefähr von 6 bis 3 Linien Durchmesser, sieht man es in meiner Sammlung auf *Hauptmannsdorf*, *Zacatecas*, *Tucuman*, *Carthago*, *Bohumiliz*, *Madoc;* dann im brittischen Museum auf *Chester*, *Jewellhill*, *Union-County* und *Siena;* zu Paris in der *Ecole des Mines* auf *Parma* und *Salles*; zu *Dampièrre* in der Sammlung des Herzogs von *Luynes* auf *Liponas;* im *Jardin des Plantes* auf *Benares*; in der Samml. des Hrn. Nevill zu *Woodberry* auf *Iowa* und *Union County*. In noch kleinerem Maafsstabe von 3 bis 1 Linie fand ich das broncefarbige Schwefeleisen auf *Ellbogen*, *Istlahuaca*, *Durango*, *Lockport*, *Putnam*, *Löwenfluſs*, *Seneca*, *Orangefluſs*, *Misteca*, *Ruff*, *Blackmountain*, *Burlington*, *Charlotte*, *Texas*, *Claiborne*, *Oldham*, endlich mitunter in fast mikroskopisch kleinen Punkten ist es über *Carthago* zerstreut; mit einem Worte, bei weitem in den meisten Eisenmeteoriten, vielleicht in allen kommt das broncefarbige Schwefeleisen mehr oder minder reichlich vor. Aber auch in der Pallasgruppe sieht man es in allen ihren Gliedern zum Vorschein kommen; selbst in dem zarten *Bitburg* gewahrte ich in der Samml. des Hrn. Nevill zu *Woodberry* drei deutliche braune Schwe-

feleisenpünktchen. Endlich ist es in den Steinmeteoriten reichlich vorhanden, namentlich im *Barbotan*, *Ensisheim*, *Kakowa*, *Chantonnay*, *Mainz*, *Siena*, *Stannern*, *Nashville*, *Bremervörde*, *Zaborschiza*, *Madaras*, *Woldcottage*, *Blansko* und den meisten weitern. In zahlreichen Fällen sieht man das broncefarbige Schwefeleisen auf Bruch und Politur nahezu messinggelb auftreten; ja es giebt nicht wenige Fälle, wo es beim frischen Bruche der Steine auffallend weifsgelb erscheint, z. B. in *Charsonville* u. a. m. Wenn man es dann aber mit Salpetersäure anätzt, so findet man, dafs es schnell dunkel wird, Broncefarbe annimmt, und damit seine wahre Natur zeigt.

Mit der zweiten Farbe, der *speifsgelben mit Stich ins Graubraune*, sieht man das Schwefeleisen weniger in den Eisenmeteoriten als vielmehr in den steinigen angethan. Indessen — und dieſs ist wohl im Auge zu behalten — ist die Abstufung von broncefarbig zu speifsgelb nicht überall gut ausgesprochen und häufig gehen diese Farben durch alle Schattirungen so in einander über, dafs man in der Entscheidung unsicher wird. So haben *Atacama*, *Sevier*, *Cosby*, *Louisiana*, *Cap* u. a. sehr helles Schwefeleisen, und viele Steinmeteoriten enthalten sie oftmals fast hochgelb, z. B. *Schia*, *Benares*, *Piney*, *Cabarras*, *Clavac*, *Utrecht*, *Petersbourgh*, *Renard*, *Gent*, *Blansko*, *Futtehpore*, *Uden*, *Forsyth*, *Milena* u. a. m. Man könnte sich versucht fühlen, dem Anblicke nach über diese Verschiedenheiten manchmal zweifelhaft zu werden. Es kommen aber Fälle vor, durch welche dieſs gründlich beseitigt wird. Einen solchen bietet unter den Steinmeteoriten am entschiedensten *Blansko* dar; ich hatte darin ein Eisenkorn gefunden, etwa hanfsamengrofs, dessen ich schon öfters erwähnt habe. An diesem merkwürdigen Korne gewahrte ich Gelbes, schliff und polirte es. Da bekam ich deutlich zu sehen, dafs das Korn nicht einfach war, sondern scharf begränzt aus Eisen und Schwefeleisen bestand. Ich ätzte es nun mit verdünnter Salpetersäure an, und bekam, so klein der Körper war, doch starke Schraffirung nach zweierlei Richtung also Bal-

keneisen (*Kamacit*), und darauf körnige Absonderung; Glanzeisen (*Lambrit*) in der schönsten, weifsen, glänzenden Entwicklung; ein Streifchen röthliches Bandeisen (*Tänit*), und aufserdem allem das Schwefeleisen in zweierlei Gestalt mit scharfer Begränzung neben einander gelagert, nämlich solches, welches speifsgelb dem Schwefelkies glich, und daneben dunkel broncefarbiges, stark angeätztes; diefs letztere war dasjenige, welches vor der Aetzung schon etwas hellere Broncefarbe hatte, dann von Salpetersäure trübbraun und *glanzlos* stark angeätzt wurde; das Erstere, das Speifsgelbe wurde wenig angegriffen, behielt seinen Metallglanz und seine gelbe Farbe unverändert. Was hier vom Eisen in einem Steinmeteoriten gesagt ist, das gilt in gleicher Weise auch von Eisenmeteoriten. So habe ich in meiner Sammlung ein Stück *Lokport*, auf dem man mitten im Eisen ein Korn von zweierlei Schwefeleisen findet. Der Kern desselben, etwa Hanfsamen grofs, ist, nach der Aetzung, dunkel und matt broncefarbig; aber er ist rings umfangen von gelbem, glänzend gebliebenem hellerem Schwefeleisen, beide scharf von einander abgegränzt. Dieses endlich ist eingeschlossen in einen Hof von wulstigem Balkeneisen, alles zusammen eingelagert in die dem *Lokport* eigene überaus feine Trias. Es existirt also *neben dem Broncefarbenen* unbestreitbar und ganz bestimmt noch *eine zweite Schwefeleisenverbindung in den Meteoriten, welche speifsgelb mit Stich ins Graubraune wie Schwefelkies ist* und unter Beibehaltung ihrer Farbe von verdünnter Salpetersäure nur unmerklich angegriffen wird, während Magnetkies daneben stürmischer Auflösung unterliegt und gebräunt wird. Ich habe das Korn von *Blansko* seiner Merkwürdigkeit und Beweiskraft wegen Hrn. G. Rose zur Ansicht nach Berlin geschickt, später aber das *Lokporteisen* ihm persönlich vorgezeigt.

Die beiden hier gegebenen Belege mögen selten vorkommen bis jetzt bin ich gleichen, ebenso strict beweisenden nicht begegnet; die Zeit wird aber davon wohl

mehr bringen, da wir gegenwärtig doch nur erst beim Anfange gründlicherer Untersuchung der Meteoriten stehen.

Die dritte Farbe, *die des weifslichgelben Schwefeleisens*, wie ich es einstweilen nenne, ist zwar chemisch nicht untersucht, und, strenge genommen, deshalb noch nicht einmal genau entschieden, ob es wirklich auch eine Schwefelverbindung sey. Die Art seines Vorkommens jedoch, fast überall als Begleiter des Schwefeleisens in den Meteoreisen, seine krystallinisch blätterige Textur, seine rechtwinklichen Formen und seine gelbe Farbe lassen hierüber kaum Bedenken übrig. Wir kennen in den Meteoriten keine Substanz, welche mit dem Eisen eine blafsgelbe Verbindung zu bilden vermöchte, als allein den Schwefel. Haarkies des Schwefelnickels ist röthlich, nicht gelb. Es findet sich in *Xiquipilco* überaus schön ausgebildet. Zwar enthält dieser Eisenmeteorit in vorwaltender Menge das soeben geschilderte broncefarbige Schwefeleisen, den Magnetkies: hier aber tritt dann weiter die dritte Art desselben, die weifslichgelbe hinzu, und gesellt sich mit deutlicher Verschiedenheit der broncefarbigen bei. Man könnte über ihre Selbstständigkeit in Zweifel gerathen, wo man sie für sich allein erscheinen sähe; allein hier tritt sie mit und unmittelbar neben der broncefarbigen auf. Ja sie umfängt sie, schliefst sie ein, bildet das Zwischenglied zwischen broncefarbigem Schwefeleisen und der Trias, dehnt sich auch weiter in dieser aus, bildet einige Flecke in ihr, und trägt so recht auffallend seinen Farbenunterschied von beiden zur Schau. Aehnliches kommt im *Bata*, *Seeläsgen*, *Caryfort*, *Sevier* und *Seneca* vor; in letzterem in keilförmiger Ausbildung. *Für sich allein* findet man diese blasse Schwefeleisenverbindung im *Bohumiliz* unregelmäfsig eingesprengt. Einerseits begleitet sie hier häufig der Graphit, anderseits erscheint sie allein im Eisen, nimmt dann öfters eine unabhängige, eckige, rechtwinkliche Gestalt an, und ahmt darin in auffallender Weise die Formen nach, welche die Decorateurs *à la Grècque* nennen. Ein schönes Beispiel

der Art sah ich vor 20 Jahren in der kaiserlichen Sammlung in Wien liegen, zur Zeit da noch Partsch ihr als Custos vorstand, und mir seine Betrachtung erleichterte.

Von den Sammlungen aufserhalb Deutschland mufs ich noch eines schönen *Sevier* bei Hrn. Nevill in *Woodberry* bei London erwähnen, auf dem ein fast zolllanger Streif von weifslichgelbem Schwefeleisen von aufsen herein in den Eisenkörper biegt. Im *Tejupilco* besitze ich es in eckigen rechtwinklichen Gebilden in die Trias eingestreut, auffallend verschieden von den abgerundeten Magnetkiesen und Graphitknollen in den Meteoriten.

Die *Gestalten*, in welchen diese verschiedenen Schwefeleisen bis jetzt beobachtet wurden, sind sehr verschieden, bald mehr bald weniger regelmäfsig. Von Eisensulfuret, das auf der Erde nicht vorkommt, ist eine feste Krystallform nicht ausgemittelt. Magnetkies sieht man in den Belemnitenformen von *Bemdego* mit krystallinisch blättrigem Bruche scharf ausgebildet. Für Magnetkies hat Hr. G. Rose im IV. Bande dieser Annalen S. 180 im *Juvenas* die sechsseitige Pyramide ausgemittelt. Der Schwefelkies ist bekanntlich tessular und folgt auch in den Meteoriten den Ableitungen vom Octaëder. Das weifslichgelbe Schwefeleisen ist noch keiner Untersuchung unterworfen worden, es zeigt aber in seiner eigenthümlichen Entwicklung überall eine Prädetermination zum rechten Winkel, dem es in den seltsamsten Windungen folgt. Das Schwefeleisen tritt in den Steinmeteoriten bald wie zerstreute krystallinische Körner, bald geschaart in Nestern auf. Was hier Nester sind, das erscheint in den Eisenmeteoriten als vereinte Kugel, Kegel, Cylinder, wurmförmige und andere unregelmäfsige Gestalt. Jene findet man im *Slobodka, Siena, Milena, Stannern, Honolulu, Mauerkirchen, Futtehpore, Oesel, Schie, Richmond, Mainz, Paulowgrad, Poltowa, Blansko, Lissa, Grünberg, Parma.* Andere Steinmeteoriten sind ganz durchsäet davon, z. B. *Zaborschiza, Timochin, Aumières, Agen, Salles, Politz, Gent, Czartoryia, Okniny, Charsonville, Toulouse, Killeter, Divina.*

Eine merkwürdige Rolle spielt das Schwefeleisen durch seine Gestaltung in der Pallasgruppe. Vom *Pallas* selbst besitze ich unter anderen ein Stück von mehreren Quadratzollen Schnittfläche. Darauf sieht man den Olivin nur wenig von Eisen zusammengehalten, dagegen fast durchgehends von einem lichten Schwefeleisen eingehüllt, welches so vollkommen die Gestalt des Eisens zwischen den Olivinen nachahmt, dafs man es bisher häufig oberflächlich damit verwechselt hat. Das Handstück besteht in solcher Art fast ausschliefslich nur aus Olivin und zackigem Schwefeleisen. Ganz in gleicher Weise tritt das Schwefeleisen im *Atacama* auf, nur in verhältnifsmäfsig geringerer Menge als im Pallas. *Brahin* enthält es in derselben Form, doch sparsamer. *Steinbach* weist es kleiner auf, *Bitburg* endlich in so kleiner Ausbildung, dafs man der Lupe bedarf, um seiner zarten Entwicklung bis ins Winzige zu folgen.

Von hier schreitet das Schwefeleisen zu den *wurmförmigen* Gestalten fort, die es im *Zacatecas* und *Löwenfluſs* einnimmt, so wie theilweise im *Tucuman*. In *Seeläsgen* hat es Hr. Rammelsberg cylindrisch beobachtet[1]).

Die auffallendste Form ist sicherlich die *belemnitisch-kegelförmige*, welche in vielen Eisenmassen inneliegt, und wovon ich schon bei einer frühern Gelegenheit[2]) einiges mitgetheilt habe. Sie ist mir zuerst im *Bemdego* aufgefallen. Mehrere lange Röhren, die ich anfangs für Bohrlöcher hielt, durchsetzen die Eisenmasse. Sie sind sonderbarer Weise unter sich alle *parallel*, und man kann einen kleinen Finger hineinlegen. Da ich aber bemerkte, dafs die Röhren nicht rund, sondern etwas zusammengedrückt waren, auch nicht in gleicher Weite das Eisen durchsetzten, sondern sich auskeilten, erkannte ich die Unmöglichkeit von Bohrlöchern. Endlich gewahrte ich eine, in welchen noch Schwefeleisen innelag. Es ergaben sich also alle diese Röhren als Lagerstätten von Schwefeleisen, das herausgefallen und nur noch in einer davon stecken geblieben war. In der

1) Rammelsberg, Hdbch. d. Mineralchemie 1860 S. 905.
2) Diese Annalen Bd. 108 S. 460.

Universitätssammlung zu Göttingen fand ich bei Hrn. Wöhler einen von Hrn. v. Martius empfangenen Bemdego, auf welchem eine halbe solche Kieselröhre sichtbar war; sie war der Länge nach zufällig zerschnitten worden. Dieses Schwefeleisen war überall blätterig-krystallinisch. Bald zeigten sich noch mehrere solche engere Kieselröhren von etwa Rabenkielweite, ausgefüllt mit broncefarbigem blättrigem Schwefeleisen. Auf dieselbe Erscheinung stiefs ich später, als ich einen etwa 4 Pfund schweren *Sevier* erlangte. Beim Zerschneiden desselben fiel ein solches Kiesstück frei heraus, das wie ein kleinfingerlanger Belemnit ziemlich lose in einer solchen konischen, nach oben eingezogenen, Röhre lag. Es ist an oben angeführter Stelle abgebildet und die Zeichnung deutet sein concentrisch blätteriges Gefüge an. *Burlington* und *Rasgata* haben ebenfalls mehrere in paralleler Richtung. Im *Seeläsgen* und *Asheville* habe ich sie ebenso in konischen, oben eingezogenen, parallel gelagerten Formen von fast Fingerdicke gefunden. Wo ich aber diese Erscheinung bei Weitem am gröfsten und am schönsten ausgebildet fand, das war an dem grofsen, 11 Ctr. schweren Eisenmeteoriten von *Caille* im *Jardin des Plantes* zu Paris, dem Prachtstücke der dortigen Sammlung. Mit dem ersten Blicke sieht man darauf eine Menge tiefer konischer Röhren. Bei ihrer Prüfung fand ich, dafs sie am Ende alle parallele Richtung auf der ganzen Eisenmasse hatten. Sie sind nach verschiedenen Richtungen offen; aber diese Richtungen sind genau sich entgegengesetzt, so dafs die Höhlungen alle zuletzt der Länge nach parallel sind, möge ihre Oeffnung nach oben oder nach unten gerichtet seyn. Die kleinsten fand ich kleinfingerweit, die meisten sind weiter, die gröfsten bilden längliche Gruben von 1½ bis 2 Zoll Durchmesser. Sie sind alle leer, aber eine habe ich gefunden, welche noch vollständig mit Schwefeleisen von Broncefarbe erfüllt ist, und wie beim *Bemdego* uns Zeugnifs ablegt, dafs alle diese parallelen länglichtiefen Höhlungen die Lagerstätten von Schwefeleisen waren. Dieses ist daraus entweder ausgewittert, da der Meteorit Jahrhunderte lang

frei an der Erdoberfläche im Felde lag, oder, was mir wahrscheinlicher dünkt, er ist im Laufe langer Zeiten von den Bauern der Umgegend ausgekratzt worden, die ihn für Gold halten mochten, wie diefs überall noch heute genug vorkommt. Solcher Vertiefungen habe ich an dreifsig gezählt; im Innern ist der Meteorit ohne Zweifel zahlreich davon erfüllt und wird dort noch das Schwefeleisen unversehrt in den Röhren besitzen. Aehnliches sah ich in dem unermefslichen brittischen Museum zu London. Auf dem 14 Ctr. schweren Eisenblock mit der Aufschrift »*Otumpa*, Provinz Gran Chaco in Brasilien« habe ich sieben bis acht gröfsere und kleinere, kurze, röhrenförmige Vertiefungen über den Körper zerstreut gefunden. Auch unter diesen besteht, wenn man sie aufmerksam vergleicht, gleiche Richtung mehr und minder deutlich, und Reste von Schwefeleisen werden fleckweise kenntlich. Doch sind diese Erscheinungen hier minder schön entwickelt als auf dem grofsen und ähnlichen *Caille* zu Paris. Ja der 30 Ctr. schwere Klotz, der von Neuholland nach London kommen soll und vielleicht schon unterwegs ist, zeigt schon auf der Zeichnung eine Menge Löcher, die wahrscheinlich von gleicher Beschaffenheit sind. In kleinerer Ausprägung, etwa Schreibfederkiel dick, sieht man diese Konen oder die von ihnen hinterbliebenen röhrigen Kegellager in *Zacatecas* auf einem Exemplare im Berliner Universitätsmuseum, dann bei mir im *Charlotte* und *Tula*, und noch feiner, von der Weite, die etwa eine starke Stecknadel in Anspruch nimmt, im *Cap*.

Sehr häufig findet man das Schwefeleisen in kuglicher oder der Kugel nahe gelegener Form. Das schönste Beispiel giebt *Lenarto* in meiner Sammlung, wovon ich das abgeschnittene Gegenstück, etwas kleiner, im brittischen Museum gefunden habe; sie enthalten jedes die Hälfte von einer zolldicken broncefarbigen Schwefeleisenkugel nebst mehreren kleineren mitten in die Trias eingeschlossen. *Seeläsgen, Claiborne, Ashville, Caryfort, Cosby, Manji, Arva, Zacatecas* enthalten gröfsere und kleinere Stücke von rundlichem broncefarbigem Schwefeleisen eingelagert. Im britti-

schen Museum begegnete ich einem *Orangefluſs*, auf dessen natürliche Aufsenseite in eine rundliche, einen halben Zoll weite Zelle Schwefeleisen so eingelagert ist, dafs es sie zwei Linien dick auskleidet. Häufig begegnet man Eisenmeteoriten mit offenen Concavitäten, welche ziemlich gute Kugelschalen oder ihnen nahe kommende Leeren ausmachen; so in der Sammlung des Hrn. Nevill einem *Smithland*, in der *Ecole des mines* einem *Tucuman*, im brittischen Museum einem *Blackmountain*, in meiner Sammlung einem *Hauptmannsdorf*, einem *Lenarto* u. a. m. Diese leeren Halbkugelschalen haben einen Durchmesser von einigen Linien bis zu zwei Zollen. Immer haben sie früher Magnetkieskugeln zur Lagerstätte gedient, die beim Aufschneiden herausgefallen sind. Namentlich besitze ich vom *Hauptmannsdorf* noch jetzt eine Kugelschale und den daraus herausgefallenen Kugelabschnitt: Schwefeleisen. Die übrigen Meteoreisenmassen beherbergen Schwefeleisenkörper von allen denkbaren regellosen Bildungen vom Knolligen bis zu den zerfetzten Flecken vom *Bata*, die zuletzt wie zerhackt und zerrissen aussehen. In dünnen Streifen findet man es im *Caille* mehrfältig eingelagert. Ja in einzelnen Materialien sieht man es als Blätter dünn wie Pergament und bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, die aus Schwefeleisen bestehen, z. B. im *Lenarto* bei mir und in einem grofsen Exemplare von *Claiborne*, das ich im brittischen Museum fand. Auch diese liegen fast alle parallel.

Das Gefüge kommt in der Regel auf dem Bruche unzweideutig zum Vorschein. Es ist beim broncefarbigen und speisegelben Schwefeleisen blätterig und wird im Bruche häufig treppenförmig, rechtwinklig und glänzend. Das Weifslichgelbe bricht körnig, ohne deutlichen Blätterdurchgang.

Das Schwefeleisen, von welcher Figur es auch seyn möge, ist niemals mit der Substanz der Meteoriten unzertrennlich verwachsen, in welcher es inneliegt, sondern immer nur wie ein Fremdling darin eingelagert, und wenn man es seiner Hülle theilweise entkleidet, fällt es meistens von selbst heraus, wie die kegelförmigen Körper aus dem *Bemdego*, *Rasgata*, *Sevier*, *Ashville* und *Cosby* ungehindert herausge-

fallen sind. Die ausgefallenen Stücke zeigen häufig glatte glänzende Oberfläche, nicht selten fein wie polirt, durch alle Krümmungen hindurch, und auf dem Bruche den erwähnten treppenförmig erscheinenden Blätterdurchgang. Endlich noch stöfst man nicht selten bei den Eisenmeteoriten auf solche Kugelschalen, welche, wie oben mit Schwefeleisen, so hier mit einer Schale von Graphit ausgekleidet sind, namentlich auf einem Exemplare vom *Tucuman* in d. Samml. der *Ecole des Mines* zu Paris, vom *Blackmountain* und vom *Seeläsgen* im brittischen Museum und vom *Caryfort* in meiner Sammlung. In diesen Graphitschalen lag einst Schwefeleisen eingebettet, wie diefs da und dort noch jetzt Ueberreste davon beweisen.

Eine bemerkenswerthe Erscheinung tritt im Schwefeleisen von *Bohumiliz* auf. Einzelne Wulstbalken desselben von knolligem Aussehen zeigen auf der polirten Schnittfläche zahlreich *eingesprengte feine Schwefeleisenpünktchen.* Sie sind in ähnlicher Weise eingelagert wie in den Steinmeteoriten und sind ein Beleg weiter für die frühere selbstständige Ausbildung dieser Schwefeleiseneinschlüsse in den Meteoreisen dieser kleinen älteren Meteoriten in gröfsere jüngere Eisenmassen aufgenommen.

Unsere *chemischen* Kenntnisse über die Zusammensetzung der verschiedenen Schwefeleisenverbindungen in den Meteoriten sind noch weit davon entfernt erschöpfend, oder auch nur einigermafsen befriedigend zu seyn. Die Verbindungen des Eisens mit dem Schwefel im weiten Weltraum geschehen unter Umständen, die so ganz und gar verschieden sind von denen, unter welchen wir sie hier auf der Erde zu beobachten Gelegenheit haben, dafs wohl Gemische entstehen können, die wesentlich von den uns bekannten verschieden sind. Es sind uns nur wenige Fälle bekannt geworden, in welchen regulinisches Eisen bis jetzt in Meteoriten nicht beobachtet wurde; sie sind von allen *Manegaon* im brittischen Museum, und *Langres*, dann *Stannern* und *Juvenas*, weiter *Jonzac, Uden, Schalka, Constantinopel, Trenzano und* wahrscheinlich auch *Petersbourgh.* Die Meteoriten von *Bi-*

shopville und *Gorukpor* reihen sich hieran an; sie sind zwar nicht frei von Eisen, allein sie enthalten dasselbe nicht in allgemeiner Verbreitung wie alle übrigen Meteoriten, sondern nur als vereinzelte und sparsame gröfsere Körner, die sich wohl schon fertig beigesellt haben mochten. In ihrer gröfsern Masse können beide letzteren, so wie wahrscheinlich auch *Petersbourgh*, als eisenfrei betrachtet werden, aber auch nur hier allein, nämlich in *Bishopville* und *Petersbourgh* ist bis jetzt *freier Schwefel* beobachtet worden. Alle andern Meteoriten enthalten regulinisches, meist feinvertheiltes, sofort reichlich freies Eisen, und sogleich verschwindet auch der freie Schwefel, seine Verbindungen mit dem Eisen treten auf. Das überschüssige Eisen bedingt niedere Schwefelstufen desselben, und dem entsprechen auch die Thatsachen, wie wir sie an den Meteoriten in der Wirklichkeit vorfinden. Wo vieles freies Eisen herrscht, da finden wir broncefarbiges Schwefeleisen; wo wenig Eisen vorhanden ist, oder wo es gar fehlt, da erscheint der Schwefel zuletzt gediegen. Schon theoretische Betrachtungen führen uns von vorn herein darauf hin. In Gemäfsheit der von mir in früheren Abhandlungen entwickelten Voraussetzung, dafs die Elementarstoffe, welche an der Zusammensetzung der Meteoriten Theil nehmen, im primitiven Zustande der Dinge gasförmig vereinzelte Atome in sehr weitvertheiltem Zustande waren, so verdünnt im leeren Raume, dafs jedes einzelne von ihnen frei und auf weithin ohne Berührung mit den ihm benachbarten Atomen war, und dafs diese Einzelwesen langsam und nach und nach, dem Gesetze gegenseitiger Anziehung folgend, zusammen gingen, Molecüle bildeten und sofort die einfach nähern Bestandtheile der Meteoriten, wie Olivin, Anorthit, Augit, Chromeisen, Nickeleisen, Schwefeleisen hervorbrachten, — läfst sich nicht annehmen, dafs, so lange Eisen in vorwaltender Menge atomförmig vorhanden war, Schwefeleisen von einer höhern Schwefelungsstufe entstanden seyn könnte, während auf der andern Seite Eisen frei blieb. Umgekehrt vielmehr mufste unter solchen Umständen Schwefeleisen auf niederen Schwe-

felungsstufen sich erzeugt haben, und diefs ist es dann, was wir in der That in den Meteoriten vorfinden.

Schon früher hat Berzelius das Schwefeleisen in den Meteoriten für *Eisensulfuret* in Anspruch genommen. Später lieferte Hr. Rammelsberg Untersuchungen über *Seeläsgen* und das darin befindliche reichliche Schwefeleisen. In seinem lehrreichen Handwörterbuche der Mineralchemie spricht er es an vielen Stellen, namentlich S. 43 und 113, am bestimmtesten aber S. 905 aus, dafs Eisensulfuret reichlich im Meteoreisen und zwar neben Magnetkies (902) vorkomme und stützt sich dabei auf die bestätigenden Arbeiten Smith's S. 917 und Duflos's. Die Rechnung, aus welcher dieses Ergebnifs seiner analytischen Arbeiten hervorgeht, scheint keinem Zweifel mehr Raum zu geben, dafs wir unter den Schwefeleisenverbindungen der Meteoriten Eisensulfuret besitzen und zwar zunächst im *Seeläsgen*. Seiner Farbe nach wissen wir es jedoch bis jetzt nicht zu unterscheiden, da das Schwefeleisen auf Seeläsgen alles broncefarbig und in dieser Hinsicht mit dem hier reichlich mit vorkommenden Magnetkiese übereinstimmend ist. Wir hätten, somit in den Meteoriten eine Schwefelverbindung mit Eisen, welche auf der Erde nicht vorkommt, d. i. *Eisensulfuret*. Ein Atom Eisen mit einem Atom Schwefel $= \dot{F}e$.

Bereits im Jahre 1826 hat uns Hr. Gustav Rose den wichtigen Aufschlufs[1]) gegeben, dafs das Schwefeleisen im *Juvenas* nicht, wie man bis dahin allgemein meinte, aus Schwefelkies, $\ddot{F}e$, sondern aus einer niederen Schwefelungsstufe, nämlich aus *Magnetkies*, $\dot{F}e^5\,\dddot{F}e$, bestehe. Er hat diefs nicht aus einer Analyse, sondern aus der Form der Krystalle, der sechsseitigen Pyramide, nachgewiesen. Schwefelkies ist tessular, Magnetkies ist sechsseitig pyramidal. Das einfache Merkmal zur schnellen Unterscheidung von beiden auf qualitativ chemischem Wege ist die Reaction darauf mit reiner Salzsäure: Schwefelkies bleibt davon unangegriffen, Magnetkies löst sich auf, unter Abscheidung von

1) Diese Annalen Bd. IV, S. 173.

etwas Schwefel. Hr. G. Rose hat damals die Ansicht ausgesprochen, dafs wohl alles Schwefeleisen in den Meteoriten aus Magnetkies bestehen dürfte. Soweit meine wenigen Versuche an vielen Meteoriten reichen, habe ich diese Vermuthung bei weitem in der Mehrzahl der Fälle bestätigt gefunden; mit den wenigen Ausnahmen vom *Lockport* und des Kornes vom *Blansko* fand ich überall, wo gelbe Farbe Schwefelkies vermuthen liefs, die angegebene Reaction, der Kies trübte und verdunkelte sich unter Säure, ward broncefarbig und war also Magnetkies. Es ist diefs um so natürlicher, als schon G. Rose in solchen Meteoriten, welche kein freies Eisen enthalten, wie in *Juvenas*, nichts anderes als Magnetkies vorgefunden hatte; um wie viel mehr mufs also diefs der Fall in allen anderen Meteoriten seyn, in welchen freies Eisen in Ueberschufs da ist. Alles dieses berechtigt uns sofort, *das broncefarbige Schwefeleisen in Stein- und Eisenmeteoriten, wo es nicht etwa Eisensulfuret ist, als Magnetkies anzuerkennen.*

Dabei bleibt die Erscheinung einerseits von speifsgelbem Schwefeleisen in meinem Korne vom *Blansko* und im *Lokport*, so wie anderseits das weifslichgelbe Schwefeleisen in *Xiquixilco*, *Caryfort*, *Sevier*, *Bata*, *Cosby*, *Ocotitlan*, *Arva*, *Seeläsgen*, *Seneca*, alle in meiner Sammlung, dann *Tazewell* bei Hrn. Newill, der den broncefarbigen Magnetkies umgiebt, noch unerklärt und unbestimmt. Dazu habe ich noch weitere Fälle hinzuzufügen, in welchen diese weifslichgelbe Verbindung nicht mit Magnetkies verbunden ist, nicht diesen einhüllt, wie in den oben genannten Fällen, sondern wo sie sich mit einem andern Körper, dem Graphite vergesellschaftet und grofse Knollen desselben ebenso umfängt, wie sie es anderwärts mit dem Magnetkiese gethan. Solche Fälle sind sehr gut ausgebildet in meiner Sammlung auf *Cosby*, *Caryfort*, *Ocotitlan* und *Seeläsgen*.

Den Meteoriten von *Lokport* und das Korn von *Blansko* habe ich einiger Prüfung unterzogen wie schon angegeben. Beide enthalten zweierlei Schwefeleisen, wovon das Eine Broncefarbe hat oder bei der Aetzung mit Salzsäure an-

nimmt und also Magnetkies ist, wie schon erörtert. Das andere Schwefeleisen habe ich mit verdünnter Salzsäure angeätzt und keine Auflösung, ja nicht einmal eine Farbenveränderung erhalten. Es zeigt blätterigen Bruch, rechtwinklich treppenförmig. Da nun seine Farbe speifsgelb mit Stich ins Graubräunliche ist, so bin ich gezwungen, die Substanz für *Schwefelkies recte Eisenkies*, $\ddot{F}e_2$ zu nehmen.

In frühester Zeit war man der Meinung, alles Schwefeleisen in den Meteoriten bestehe aus Schwefelkies. Später führten die Untersuchungen des Hrn. G. Rose zu der Ansicht, alles bestehe aus Magnetkies. Nun folgten die Untersuchungen des Hrn. Rammelsberg, welcher die Ansicht aufstellte, dafs das Schwefeleisen in den Meteoriten grofsentheils aus Eisensulphuret bestehe. Dazwischen kamen die Meteoriten von *Blansko* und von *Lokport*, denen sich später wohl noch viele anschliefsen werden, zum Vorscheine und zur Discussion, und bewiesen, dafs in einem und demselben Meteoriten, und zwar unmittelbar an einander, broncefarbiger Magnetkies und speifsgelber Schwefelkies bestehen können und wirklich bestehen. Endlich tritt nun noch das weifslichgelbe Schwefeleisen hinzu, dessen Zusammensetzung noch unbekannt ist. Wir endigen also vom chemischen Standpunkte aus damit, in den Meteoriten den Schwefel in fünf verschiedenen Zuständen vorzufinden:

als Gediegenschwefel nach Hr. Shepard;
als Eisensulfuret des Hrn. Rammelsberg;
als Magnetkies des Hrn. Gustav Rose;
als Schwefelkies im Blansko und Lokport und
als weifslichgelbes Schwefeleisen, beide letzteren nach der von mir gewagten Ansicht.

Rückblick.

1) Der Schwefel kommt in allen Meteoriten vor.
2) Wo er nicht freies Eisen genug oder dieses nicht in der Verfassung zu Verbindungen vorfindet, kommt es vor, dafs er gediegen auftritt.

3) Im andern Falle erscheint er als Bestandtheil von Schwefeleisen.

4) Und zwar in den vier verschiedenen Verbindungsstufen von Eisensulfuret, Magnetkies, Schwefelkies und weifslichgelbes Schwefeleisen.

5) Die Farbe des Eisensulfuretes und des Magnetkieses sind wie es scheint beide broncefarbig und bis jetzt nicht unterschieden; die des Schwefelkieses ist speifsgelb, und die des weifslichgelben Schwefeleisens in seiner einstweiligen Bezeichnung gegeben.

6) Sie finden sich in den Meteoriten theils in Gesellschaft, theils vereinzelt und sind ohne nothwendige Relation.

7) Die Grundform des Magnetkieses ist die sechsseitige Pyramide, die des Schwefelkieses der Octaëder, die des Eisensulfuretes und des weifslichgelben Schwefeleisens ist noch nicht genau untersucht. Letzteres zeigt im Allgemeinen tesserale Formen in seiner äufseren Erscheinung. Eisensulfuret und Magnetkies sieht man gewöhnlich knollig und walzlich in den Meteoriten liegen.

8) Seine chemische Zusammensetzung ist noch nicht überall zureichend geklärt. Die bis jetzt gründlich untersuchte Verbindung ist nur erst die des Eisensulfurets.

VII. *Ueber die Ursache der blasigen Structur des Kupfers;*
von Dr. W. J. Russell und Dr. A. Matthiefsen.

Alle Sorten käuflichen Kupfers erscheinen, wenn man sie einer sorgfältigen Untersuchung unterwirft, mehr oder weniger blasig in ihrer Structur; in manchen Fällen sind die Blasenräume so klein, dafs man zu ihrer Entdeckung ein Vergröfserungsglas zu Hülfe nehmen mufs, während sie bei andern Proben zu einer weit gröfseren Deutlichkeit entwickelt sind. Kupfer und Silber sind unseres Wissens nach die einzigen Metalle, welche leicht geneigt sind, eine blasige Structur anzunehmen. Beim Silber ist es wohlbekannt, dafs der Sauerstoff, welchen das geschmolzene Metall absorbirt und welchen es beim Erstarren wieder entläfst, diese Höhlungen erzeugt. Es erschien daher möglich, dafs ebenso die blasige Beschaffenheit des Kupfers durch die Absorption von einem Gase veranlafst werden möchte. Unsere Versuche haben indefs ergeben, dafs diefs nicht der Fall ist, sondern sie haben uns, hinsichtlich der Ursache der porösen Structur des Kupfers, zu demselben Schlufs geführt, zu dem auch Hr. Dick gekommen ist [1]). Weil unsere Untersuchungen aber in einigen Punkten wohl eine gröfsere Ausdehnung erfahren haben und jeden Zweifel, wie wir glauben, über den Gegenstand beseitigen, so mag ein kurzer Bericht über dieselben nicht ohne Interesse seyn.

Die Menge des in den Höhlungen des Kupfers enthaltenen Gases war offenbar zu gering, als dafs wir sie für die Analyse hätten sammeln können; wir waren daher genöthigt, auf synthetischem Wege unsere Nachforschungen anzustellen. Wahrscheinlich erschien es indefs nach den immer blanken innern Wandungen der Blasenräume, dafs sie keinen Sauerstoff enthielten. Um uns nun zuerst zu versichern, ob die blasige Structur von der Absorption irgend

1) *Phil. Mag. June* 1856.

eines Gases durch das geschmolzene Metall herrühre, liefsen wir eine jede der gewöhnlich vorkommenden Gasarten, sorgfältig gereinigt und getrocknet, fünf Minuten lang durch das geschmolzene Kupfer hindurchgehen. Zu allen unsern Versuchen bedienten wir uns des elektrolytisch dargestellten Kupfers, als des reinsten Materials, und verwandten zu jeder Probe ungefähr 150 Grm. des Metalls. Die Gase, womit wir experimentirten, waren Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, atmosphärische Luft, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Versuche mit jedem Gas wurden unter drei verschiedenen Bedingungen gemacht: — 1) das Gas wurde durchgeleitet, wenn das geschmolzene Kupfer weder unter einem Flufs oder einer Dicke sich befand; 2) wenn es unter einem Salzflusse war; und 3) wenn es mit Holzkohle bedeckt war. Es ist wohl nicht nöthig, dafs wir jeden Versuch besonders beschreiben; es wird genügen, wenn wir das erhaltene Schlufsresultat mittheilen, dafs nämlich eine blasige Structur des Kupfers nur dann wahrgenommen werden konnte, wenn entweder Sauerstoff oder atmosphärische Luft durch das unter Holzkohle geschmolzene Metall geleitet worden war. Unter diesen Umständen wurde das Metall nicht nur sehr porös, sondern seine Oberfläche erschien auch, nachdem es festgeworden war, erhöht oder ausgewachsen, oft in einem sehr beträchtlichen Maafse. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir auch, wenn etwas von dem Heizmaterial in das geschmolzene Metall fiel. In einigen Fällen wurden sogar kleine Theilchen der flüssigen Masse beim Erkalten aus dem Tiegel geschleudert. Ein solches Phänomen ist den Kupferschmelzern wohlbekannt und wird von ihnen »Kupferregen« oder Spritzkupfer genannt. Um einen soliden und dichten Gufs zu erhalten, mufs man eine grofse Sorgfalt auf die Ausführung des Schmelzens verwenden; denn wenn die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers, gegen Ende des Versuches durch das Aufbrennen der Holzkohle oder irgend einen andern zufälligen Umstand, nur auf wenige Augenblicke der Luft ausgesetzt ist, genügt das vollkommen, um eine blasige Struc-

tur in dem Metallle herbeizuführen. Nachdem so hinreichend festgestellt war, dafs atmosphärische Luft und Sauerstoff die einzigen Gase sind, welche das Kupfer blasig machen, und auch diese nur bei Gegenwart von Kohle, so schlossen wir natürlich, dafs die blasige Structur nicht herrühren könne von irgend einer Absorption oder chemischen Verbindung des geschmolzenen Kupfers mit dem Gase, sondern dafs sie wahrscheinlich zuzuschreiben sey der Bildung von Kohlenoxyd, welches durch die Reduction des Kupferoxyduls vermittelst der Holzkohle gebildet wurde. Wir glauben, dafs die folgenden Versuche geeignet sind, diese Annahme zu rechtfertigen.

Kupfer wurde nur bei Zutritt von atmosphärischer Luft geschmolzen; unmittelbar, nachdem es aus dem Ofen genommen war, wurde gepulverte Holzkohle auf seine Oberfläche geschüttet; beträchtliches Auswachsen erfolgte und nach dem Zerbrechen erschien es ganz blasig.

Eine andere Probe Kupfer wurde wie vorher bei Gegenwart von Luft geschmolzen; nach dem Herausnehmen aus dem Ofen liefs man jedoch, anstatt Holzkohle darauf zu streuen, auf die Oberfläche des geschmolzenen Metalls einen Strom von Leuchtgas spielen. Der Erfolg war genau ähnlich dem, welcher mit der Holzkohle erzielt war, indem die Kohle des Leuchtgases das Oxydul reducirte.

Bei einem andern Versuch derselben Art änderten wir die Bedingungen dadurch, dafs wir Holzkohle auf das geschmolzene Kupfer schütteten, noch ehe es aus dem Ofen genommen worden; das Volumen des ausgewachsenen Kupfers betrug beinahe die Hälfte der angewandten Menge. Um eine genauere Vorstellung davon zu geben, welche grofse Porosität das Metall annehmen kann, haben wir das specifische Gewicht von einigen Kupferproben, in denen wir eine blasige Structur fanden, bestimmt. Das specifische Gewicht des Kupfers von dem zuletzt erwähnten Versuche war nur 5,7, während das wahre des Kupfers 8,952 ist. Hr. Dick beschreibt in seiner vorhererwähnten Abhandlung einige sehr interessante Versuche; er gofs unter Holzkohle

geschmolzenes Kupfer in eine Form, wobei es durch eine Atmosphäre von Leuchtgas verhindert wurde, mit der Luft in Berührung zu kommen; er erhielt alsdann einen vollständig dichten Guſs; wenn er indessen statt unter Leuchtgas, den Guſs bei Zutritt von Luft ausführte, so erhielt er, obwohl er sogar zu beiden Versuchen Metall aus demselben Tiegel nahm, ein sehr blasiges Product. Unsere Experimente bestätigen vollkommen die Versuche des Hrn. Dick. Die specifischen Gewichte der so erhaltenen Producte zeigten aufs Deutlichste, wie sehr die Dichtigkeit des Kupfers gestört werden kann. Eine Probe Elektrotypen-Kupfers, einfach unter Holzkohle geschmolzen und erkalten gelassen, gab uns ein specifisches Gewicht von 8,952. Der Guſs, in Leuchtgas ausgeführt, hatte ein specifisches Gewicht von 8,929, ein anderer, ebenso gemacht, von 8,919; dagegen hatte eine dritte Probe von demselben Metall und aus demselben Tiegel, aber bei Zutritt von Luft gegossen, ein specifische Gewicht von 6,2. Um uns noch mehr von der Richtigkeit unserer Versuche zu überzeugen, schmolzen wir nun Kupfer bei freiem Zutritt der Luft und gossen einen Theil des Metalls in Formen, welche mit Luft, einen andern Theil in solche, welche mit Leuchtgas gefüllt waren. Zu letzterem Zwecke bedienten wir uns einer Form wie in Fig. 14 Taf. VII; in die durch den Deckel *A* geschlossene Form *B* wurde durch die Röhre *a* Leuchtgas zugeleitet und vor dem Gusse bei *b* angezündet. Zwei Proben des bei Zutritt von Luft geformten Kupfers hatten resp. das specifische Gewicht von 8,618 und 8,665, während Proben von in Leuchtgas gegossenem Metall nur eine Dichtigkeit von 6,9 und 6,4 zeigten.

Die Ursache der blasigen Structur im Kupfer scheint demnach eine Folge zu seyn von der Reduction des Kupferoxyduls durch die Holzkohle, welche mechanisch unter die Metallmasse gerissen wird durch die fortwährenden Ströme, die von der sich abkühlenden Oberfläche ausgehen. Das so ausgebildete und durch die ganze Masse verbreitete Kohlenoxyd wird dann so lange ausgegeben, als die Ober-

fläche flüssig bleibt; sobald diese aber festgeworden ist, wird die Kruste in die Höhe gehoben, durchbrochen und ein Auswachsen veranlafst. Das Kohlenoxyd, welches sich während des Erstarrens bildet und nicht im Stande ist zu entweichen, bleibt vertheilt in dem Metalle zurück und ertheilt ihm die blasige Structur. Bei Anwendung von Lampenrufs (Kohle im fein vertheilten Zustande) anstatt Holzkohle scheint die Einwirkung noch heftiger zu seyn, und man kann leicht, wenn man ihn auf das geschmolzene Kupfer schüttet, die Entwicklung des Gases beobachten. Dafs die blasige Structur nicht herrührt von irgend einer besondern Verwandtschaft des geschmolzenen Kupfers zum Kohlenoxyd, kann daraus ersehen werden, dafs, wenn man durch unter Holzkohle oder einem Salzflusse geschmolzenes Kupfer einen Strom Kohlenoxyd leitet, das Metall nach dem Erkalten aller porösen Structur entbehrt, wofür ein weiterer Beweis das zu 8,943 gefundene spec. Gewicht ist.

Dafs Kohlenstoff einen Einfluſs von der Art auszuüben vermag, wie ihm in den vorhergehenden Versuchen zugeschrieben wird, zeigt auch seine Wirkung auf geschmolzenes Silber; wenn Silber unter einer Schicht Holzkohle geschmolzen wird und man längere Zeit Sauerstoffgas hindurchleitet, so wird beim Erstarren kein Spratzen stattfinden. Auch wird diese Erscheinung nicht beobachtet, wenn Silber bei Zutritt von Luft geschmolzen und Holzkohle auf das geschmolzene Metall geschüttet wird, eine den Silberschmelzern wohlbekannte Thatsache; Sand oder irgend ein anderer fein vertheilter Körper übt keinen ähnlichen Einfluſs auf das Silber aus [1]).

1) Während wir mit diesem Gegenstande beschäftigt waren, machten wir auch eine Reihe von Versuchen, um uns zu versichern, ob noch irgend ein anderes Gas aufser Sauerstoff vom Silber absorbirt werde. Das geschmolzene Silber wurde genau auf dieselbe Weise wie das Kupfer behandelt und durch dasselbe Sauerstoff, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd geleitet. Wir fanden, dafs das Spratzen des Silbers nur von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft veranlafst wird, und weiter, dafs dieser Umstand, wie oben erwähnt, durch die Gegenwart von Holzkohle gänzlich vermieden wird. In Gmelin's

Demnächst versuchten wir die Einwirkung von Schwefel auf oxydulhaltiges Kupfer, und fanden, dafs er gleichfalls nicht nur eine blasige Structur erzeugt, sondern auch ein Auswachsen des Kupfers veranlafst. In der That, wenn Schwefel auf Kupfer geschüttet wird, welches bei Zutritt von Luft geschmolzen ist, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen, wie sie der Kohlenstoff unter gleichen Umständen hervorbringt.

Zwei Proben von Kupfer, welches bei der Einwirkung des Schwefels blasig geworden war, hatten ein specifisches Gewicht von resp. 6,6 und 5,1. Es ist eine etwas auffallende Thatsache, dafs das Phänomen des Kupferregens in gröfserem Maafse bei der Einwirkung des Schwefels als bei der der Kohle stattfindet. Der Schwefel verhält sich daher in derselben Weise gegen das Kupfer wie der Kohlenstoff; die blasige Structur, sowie der Kupferregen, rührt in diesem Falle von der Entwicklung von schwefliger Säure her.

Endlich liefsen wir noch Iod und Phosphor auf oxydulhaltiges Kupfer wirken; sie schienen indessen niemals eine blasige Structur zu veranlassen.

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden theils in Prof. Percy's, theils in Prof. Williamson's Laboratorium ausgeführt.

London, im Februar 1862.

Chemie (Bd. III S. 592) wird gesagt, dafs die Erscheinung des Spratzens auch stattfinde bei Silber, welches unter salpetersaurem Kali geschmolzen worden; wir glauben, dafs diese Beobachtung nicht richtig ist; denn wir haben niemals, wenn Silber sorgfältig geschmolzen wurde, so dafs es in keine Berührung mit atmosphärischer Luft kam, unter einer Schicht salpetersauren Kalis oder Chlorkaliums, ein Spratzen bemerken können. Dieſs Resultat findet darin seine Erklärung, dafs beide Salze unter dem Schmelzpunkte des Silbers zersetzt werden.

VIII. *Ueber eine neue kreisförmige Verwachsung des Rutils; von Gustav Rose.*

Es ist bekannt, dafs der Rutil, wie der ihm isomorphe Zinnstein gewöhnlich in Zwillingskrystallen vorkommt, bei denen die Individuen nach *dem* Gesetze mit einander verbunden sind, dafs die Zwillingsebene eine Fläche des ersten stumpferen Quadratoctaëders, also eine der Flächen *d* in Fig. 1 Taf. VIII ist. Der entstandene Zwilling hat dann das Ansehen von Fig. 2. Es ist ferner ebenso bekannt, dafs die regelmäfsige Verwachsung sich nach den verschiedenen Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders, oder was dasselbe sagen will, nach den verschiedenen Endkanten des Hauptoctaëders wiederholt, was dann theils ganz unregelmäfsig geschieht, ohne dafs in der Gruppirung der Individuen ein bestimmtes Gesetz erkannt werden könnte, theils regelmäfsig nach einem bestimmten Gesetz. Dieses besteht dann in den meisten Fällen darin, dafs das dritte Individuum, welches sich mit dem zweiten Krystall des Zwillings regelmäfsig verbindet, sich nicht mit einer der Zwillingsebene parallelen Fläche anlegt, was auch vorkommt, und in welchem Falle das dritte Individuum wieder dieselbe Lage hat wie das erste, sondern mit einer, dieser Fläche in der Hauptaxe gegenüberliegenden Fläche, also mit einer Fläche, die die Kante γ Fig. 2 abstumpfen würde und der, der Zwillingsebene parallelen Kante β gegenüberliegt. Verbindet sich nun ein viertes Individuum mit dem dritten auf eine ähnliche Weise, und dann mit diesem und dem nun folgenden ein fünftes und sechstes, so wird der Kreis geschlossen, man erhält eine kreisförmige Gruppirung von sechs Individuen, deren Hauptaxen sämmtlich in einer Ebene liegen, und die sich sämmtlich um eine auf jener Ebene senkrecht stehenden Queraxe der Hauptoctaëder der sechs Individuen gruppirt haben, wie in Fig. 8 u. 9 Taf. VIII

in schiefer und horizontaler Projection dargestellt ist [1]). Die Hauptaxe eines jeden Krystalls bildet dann mit der des folgenden einen Winkel von 114° 25' [2]), d. i. denselben Winkel, unter welchem zwei in der Hauptaxe gegenüberliegende Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders mit einander geneigt sind, und unter demselben Winkel sind auch die einen Flächen des den Hauptaxen parallelen zweiten quadratischen Prismas *a* gegen einander geneigt, während die andern von allen Individuen in eine Ebene fallen. Die erstern bilden die Seitenflächen des entstandenen sechsseitigen Prismas, die andern die gerade angesetzte Endfläche. Die Seitenkanten dieses Prismas gehen parallel den auf der Endfläche senkrecht stehenden Queraxen der Hauptoctaëder der sechs Individuen. Die Flächen stofsen in ihnen sämmtlich unter einem Winkel von 114° 25' zusammen, bis auf die Kante zwischen den Flächen des sechsten und ersten Individuum, in welcher sie einen Winkel von 147° 55' bilden [3]).

Eine andere bisher noch nicht bekannt gewesene kreisförmige Gruppirung des Rutils beobachtete ich an einem Rutil-Krystalle von dem Graves mount in Georgia V. St., der sich in einer Sendung von Mineralien befand, die ich von Prof. Shepard vor einiger Zeit, aber ohne alle weitere Bezeichnung, erhalten hatte. Derselbe hat eine Höhe

1) In Fig. 3 Taf VIII ist der Zwilling Fig. 2 in der Stellung gezeichnet, dafs die untereinander parallelen Queraxen der Hauptoctaëder beider Individuen vertical stehen und in derselben Stellung sich befinden, wie die unter einander parallelen Queraxen der Individuen der Gruppe Fig. 8.

2) Ich lege hierbei die von Miller (*elementary introduction to mineralogy, p.* 225) und von Kokscharow (Materialien zur Mineralogie Rufslands Th. 1, S. 60) gemessenen Winkel, die völlig mit einander übereinstimmen zum Grunde.

3) Beim Zinnstein kommt nach Haidinger eine ähnlich aussehende Krystall-Gruppirung vor, die aber nur aus drei Individuen besteht, die durcheinander gewachsen und in welchen also die gegenüberliegenden Seitenflächen des sechsseitigen Prismas parallel sind, was bei der beschriebenen Gruppirung des Rutils natürlich nicht der Fall ist. (*Edinburgh Journal of Science Vol VIII, p.* 59, *Pl.* 3 *Fig.* 7.) Bei dem Rutil habe ich diese Art der Gruppirung nicht gefunden.

von $1\frac{3}{5}$ Zoll, ist im Ganzen gut ausgebildet und sieht aus wie ein zwei- und einaxiges Scalenoëder mit abgestumpften Seitenkanten Fig. 4. Die Abstumpfungsflächen dieser Kanten *g* bilden also ein achtseitiges Prisma, dessen Flächen im Zickzack abwechselnd auf- und niedersteigen, und die Flächen *a* des scheinbaren Scalenoëders bilden daran vierflächige Zuspitzungen der Enden, bei denen die Flächen an dem einen Ende auf den einen abwechselnden Kanten, bei dem andern auf den andern gerade aufgesetzt sind. Indessen fand sich bei der Untersuchung, dafs die Winkel in den Endkanten überall gleich sind und ungefähr $114\frac{1}{2}$ betragen, und dafs die Zuspitzungsflächen mit den Seitenflächen des achtseitigen Prismas überall Winkel von 135° bilden. Der erste Winkel ist der unter welchem zwei in der Hauptaxe einander gegenüberliegende Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders des Rutils, oder an den gewöhnlichen Zwillingskrystallen die einen Flächen der zweiten quadratischen Prismen beider Individuen (in Fig. 2 die Abstumpfungsflächen der Kanten ε und ζ) gegeneinander geneigt sind, der andere Winkel ist der, unter welchen die Flächen der beiden quadratischen Prismen jedes Individuums (*a* und *g* Fig. 1) gegeneinander geneigt sind. Aufserdem sah ich bei zwei Endkanten dicht neben und parallel mit ihnen eine Nath entlang laufen, wie sie sich öfter bei den Zwillingskrystallen des Zinnsteins findet, wenn an der knieförmigen Biegung, die die Flächen des zweiten quadratischen Prismas bilden, schon eine Fläche des ersten stumpferen Quadratoctaëders zum Vorschein kommt; diese Endkanten sind also dieselben Kanten, wie die, welche bei der gewöhnlichen Zwillingsverwachsung zwei Flächen von dem zweiten quadratischen Prisma der beiden Individuen gegen einander bilden, und da diese Kanten sich an dem obern und untern Ende achtmal wiederholen, so mufs auch der betreffende Krystall eine Gruppe von acht kreisförmig mit einander verwachsener Krystalle seyn, von denen immer je zwei Krystalle zwar nach dem gewöhnlichen Zwillingsgesetze mit einander verbunden sind,

so aber, dafs ein Krystall zu gleicher Zeit zu einer obern und untern Endkante gehört. Die Hauptaxen der einzelnen Krystalle können also nicht in einer Ebene liegen, sondern müssen wie die Seitenflächen der Gruppe im Zickzack auf- und absteigen und die Gruppirung ist nun in so fern anders wie bei der vorigen Gruppirung, als das je dritte Individuum mit dem vorhergehenden mit einer Octaëderfläche verbunden ist, die der, der Zwillingsebene der beiden vorhergehenden Individuen nicht gegenüber, sondern ihn seitlich anliegt, also in Fig. 2 nicht parallel der Abstumpfung der Kante γ, die der mit α parallelen Kante β gegenüberliegt, sondern der Kante δ, die ihr zur Seite anliegt.

Dadurch entsteht nun ein solcher Scalenoëder-ähnlicher Körper wie Fig. 4 Taf. VIII. Die nach einwärts liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas g sind ganz verschwunden, da die Flächen des zweiten quadratischen Prismas a, die den auswärts liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas anliegen, sich so ausgedehnt haben, dafs sie oben und unten in einer Spitze zusammenstofsen; was nicht wenig dazu beiträgt, die Erkennung der Gruppe zu erschweren [1]). Jeder der acht Krystalle, die die Gruppe bilden, zeigt demnach nur drei Flächen, von denen eine, g, die übrig gebliebene Fläche des ersten quadratischen Prismas ist, und die beiden andern a die Flächen des zweiten quadratischen Prismas sind. Die erstern acht Flächen bilden die acht Seitenflächen der Gruppe, die sechszehn andern Flächen die acht Zuspitzungsflächen der beiden Enden, da von den Flächen des zweiten quadratischen Prismas jedes Individuums eine Fläche am obern Ende an der einen Seite mit einer Fläche des andern Individuums in eine Ebene, die Zuspitzungsfläche (wie in γ Fig. 6 und 7) zusammenfällt, wäh-

1) Um die Erkennung der Flächen in der Figur zu erleichtern, habe ich in Fig. 5 drei in der Fig. 4 nach vorn liegende Individuen besonders gezeichnet, und diesen die nach innen liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas, sowie die den vordern gegenüber liegenden hintern Flächen hinzugefügt.

rend sie an der andern Seite in einer Kante, der Endkante der Gruppe, zusammenstöfst, wie in ε Fig. 7, und am untern Ende das umgekehrte Verhältnifs stattfindet.

Die Seitenkanten und Endkanten, in welchen jedes folgende Individuum mit dem vorgehenden zusammenstöfst, wie α und ε Fig. 6 und 7 Taf. VIII, sind unter einander gleich; die Winkel in den ersteren betragen 134° 58′, in den letzteren 114° 25′; wo aber das achte Individuum mit dem ersteren zusammenstöfst, da weichen sie etwas ab, und betragen die ersteren 135° 14′ (β in Fig. 7 Taf. VIII), die letzteren 114° 36′ (die ζ gegenüberliegende Kante der hintern Seite in Fig. 6 Taf. VIII), und hier fallen auch die Flächen des zweiten quadratischen Prismas nicht in eine Ebene sondern bilden eine schwach einspringende Kante von 179° 48′ (δ in Fig. 7 Taf. VIII). Diese Abweichungen in den Winkeln, die von der Gränze zwischen dem achten und ersten Individuum vorkommen, sind jedoch nur berechnet und lassen sich nicht beobachten, da der Krystall zu grofs ist, um mit dem Reflexionsgoniometer gemessen werden zu können, wenn gleich die Flächen in der Regel glatt und so glänzend sind, dafs sie recht gute Bilder reflectiren und selbst die Gränze, in der auf einer Fläche zwei Krystalle an einander stofsen, nur an wenigen Stellen zu sehen ist. Auch der schwach einspringende Winkel zwischen dem ersten und achten Individuum ist nicht wahrzunehmen, da eine Zuspitzungsfläche, mit welcher der Krystall wahrscheinlich aufgesessen hatte, gar nicht regelmäfsig ausgebildet ist, und auch noch zwei andere Flächen theilweise unvollständig sind [1]).

Die beiden kreisförmigen Gruppirungen, die beim Rutil vorkommen, unterscheiden sich also von einander durch folgende wesentlichen Eigenschaften: die erste Gruppirung dadurch, dafs sie aus sechs Individuen besteht, die in Ebenen an einander gränzen, von denen eine jede mit der ihr fol-

1) In einer späteren Sendung, die ich von Hrn. Shepard erhielt, fand sich eine ähnliche Zwillingsgruppe, nur nicht so vollständig ausgebildet. Er war auch glattflächig, zeigte aber die Gränzen zwischen den Individuen recht deutlich.

genden einen Winkel von 65° 35′ macht, dem Complementswinkel, unter welchen die Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders in der Hauptaxe einander gegenüberliegen, dafs die Axe der Gruppirung einer der Queraxen der Hauptoctaëder der verschiedenen Individuen parallel ist, während die andern Queraxen in der allen Individuen gemeinsamen darauf rechtwinkligen Ebene, einer Fläche des zweiten quadratischen Prismas, liegen.

Die zweite Gruppirung, dafs sie aus acht Individuen besteht, die in Ebenen an einander gränzen, von denen eine jede mit der ihr folgenden Winkel von 45° 2′ macht, dem Complementswinkel, unter welchem die Flächen des ersten stumpferen Quadratoctaëders in den Endkanten gegen einander geneigt sind, und dafs die Axe der Gruppirung einer der Endkanten dieses Octaëders der verschiedenen Individuen parallel ist, während die allen gemeinschaftliche Ebene eine auf dieser Kante senkrecht stehende Fläche ist.

Die Rutilkrystalle von Graves Mount in Georgia sind den Mineralogen schon durch die Beschreibung derselben von Haidinger[1]) bekannt geworden, doch sind darin diese Zwillingskrystalle noch nicht erwähnt. Die Krystalle sind nicht allein durch ihre Gröfse ausgezeichnet, in der erwähnten Sendung von Hrn. Shepard befindet sich ein einfacher Krystall, der eine Höhe von $3\frac{1}{7}$ Zoll bei $2\frac{3}{4}$ Zoll Breite und ein Gewicht von 1 Pfund 15,63 Loth hat, sondern wie Haidinger gezeigt hat, auch durch die hemiëdrische Ausbildung *des* Dioctaëders, dessen Flächen die Endkanten des Hauptoctaëders zuschärfen, wenn sie an diesem untergeordnet hinzutreten. Die übersandten einfachen Krystalle, an welchen sich diese Flächen fanden, waren jedoch an den Enden nicht so regelmäfsig ausgebildet, um ein deutliches Bild von der Endkrystallisation zu geben. Auch das Vorkommen dieser Krystalle hat schon Haidinger beschrieben. Sie finden sich in einem Gemenge von Cyanit und Pyrophyllit eingewachsen, das durch beige-

1) Sitzungsberichte der mathematisch.-naturw. Classe der kais. Akademie d. Wiss. von 1860 Bd. 59 S. 5.

mengtes Eisenoxydhydrat braun geworden ist. Hr. Shepard hatte auch einige solcher Rutilkrystalle geschickt, die in diesen Mineralien eingewachsen waren; die Krystalle sind nur klein, zeichnen sich aber durch besondern Glanz und Glätte der Flächen aus.

Erklärung der Figuren auf Taf. VIII.

1. Rutil, einfacher Krystall.

2. Zwillingskrystall, wie er besonders beim Zinnstein vorkommt, so gestellt, dafs die Hauptaxe in einem Krystalle desselben vertical steht und die Flächen dieses Krystalles den gleichen Flächen von Fig. 1 parallel sind.

3. Derselbe Zwilling so gestellt, dafs *die* Queraxen der Hauptoctaëder, beider Individuen, die bei beiden parallel sind, vertical stehen.

4. Gruppe von acht kreisförmig verbundenen Rutilkrystallen von Graves Mount in Lincoln-County des Staates Georgia, deren Hauptaxe einer Endkante des ersten stumpferen Octaëders von jedem der verschiedenen Individuen der Gruppe parallel ist.

5. Die drei vordern Individuen der Gruppe Fig. 4 besonders und etwas gröfser gezeichnet mit Hinzufügung der in dieser Gruppe fortgefallenen nach einwärts liegenden Flächen des ersten quadratischen Prismas *g*, sowie der den vordern gegenüber liegenden Flächen.

6. Verticale Projection der Krystallgruppe Fig. 4, vordere Seite.

7. Horizontale Projection der Krystallgruppe Fig. 4.

8. Gruppe von sechs kreisförmig verbundenen Rutilkrystallen, deren Hauptaxe einer der Queraxen der Hauptoctaëder der verschiedenen Individuen parallel ist. Die Hauptaxe der Gruppe hat also dieselbe Stellung, wie die beiden parallelen Queraxen der Hauptoctaëder der Individuen in dem Zwillinge Fig. 3.

9. Horizontale Projection der Gruppe Fig. 8.

IX. *Ueber das Hörbarmachen von Beitönen durch Interferenz; von H. W. Dove.*

(Auszug aus d. Monatsbericht. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Febr. 1860.)

Von gleichzeitig erregten Tönen ungleicher Stärke können die schwächern, deren geringe Intensität ihre Vernehmbarkeit verhindert, auf eine doppelte Weise hörbar gemacht werden, entweder dadurch, dafs man die schwächern durch Mittönen anderer Körper verstärkt, oder dadurch, dafs man die Intensität der stärkern vermindert. Das Mittönen veranlafst, dafs unter dem Einflufs des Tagesgeräusch an das Ohr gehaltene Muscheln, ebenso Röhren von einer bestimmten Länge und Weite, einen Ton von bestimmbarer Höhe hören lassen, weil von den das Geräusch zusammensetzenden Tönen eben nur die von bestimmter Höhe verstärkt werden. Die ersten diese Erklärung bestätigenden Versuche finden sich in der Weber'schen Wellenlehre S. 521. Dieses Mittels hat sich neuerdings Helmholtz in seinen schönen Untersuchungen über die Klangfarbe der Vocale bedient, um die Obertöne musikalischer Töne herauszuhören, indem er nämlich Glaskugeln mit zwei Oeffnungen als Resonatoren an das eine Ohr setzt, während das andere Ohr verschlossen wird.

Des anderen Mittels, nämlich das der Schwächung des stärkern Tones, hat sich in Beziehung auf das Tagesgeräusch Savart bedient. Er bemerkte, dafs wenn man sich während eines Geräusches einem Gegenstand nähert, welcher, wie z. B. eine Mauer, dasselbe zurückzuwerfen im Stande ist, aus diesem Geräusch ein Ton hervortritt, dessen Höhe mit zunehmendem Abstand des Ohres von dem reflectirenden Körper allmählich tiefer wird, bei abnehmenden hingegen höher. Die bei gemessenen Abständen wahrgenommenen Töne entsprechen der Annahme einer Interferenz der vom tönenden Körper ausgehenden und der von der Mauer reflectirten Wellen einer aus der Tonhöhe folgenden Wel-

lenlänge. Es schien mir nun wahrscheinlich, dafs das bei dem Geräusch sich erfolgreich zeigende Princip der Interferenz auch bei musikalischen Tönen sich bewähren würde, und dafs es dadurch möglich werden würde, ohne Bewaffnung des Ohres mit einem Resonator gleichzeitig Vielen die Beitöne hörbar zu machen.

Auf einen mittönenden Kasten wurden zwei Stimmgabeln aufgeschraubt, von denen die eine das tiefere *A* der Scheiblerschen Scale gab, die andere mit jener Schwebungen von $3\frac{1}{7}$ Sekunden Dauer machte. Jede für sich tönend zum Grundton angeregt, liefs keine Spur der mittönenden höhern Octave hören, auf deren nicht hörbares aber nothwendiges Vorhandenseyn mich andere Versuche geführt hatten. Die höhere Octave trat aber vollkommen deutlich hervor in den Momenten, wo die Schwebungen gebenden Stimmgabeln ihren Grundton unhörbar machten.

Das abwechselnde Hervortreten der tieferen und höheren Octave entspricht den rothen und blauen Ringen eines Ringsystems, welches in einer violetten Beleuchtung erzeugt wird, die bei prismatischer Analyse in Roth und Blau zerfällt. Bei dieser kommen aber auch schwarze Ringe vor, d. h. Stellen, wo beide Farben durch Interferenz verschwinden. Der diesem entsprechende akustische Versuch ist folgender.

Zwei Kasten, welche Marloy'sche Stimmgabeln zu tragen bestimmt sind, die einander, wenn eine zum Tönen erregt wird, aus der Entfernung zum Tönen bringen, wurden so neben einander gestellt, dafs ihre Längenaxen in eine gerade Linie fielen, ihre einander zugekehrten Oeffnungen aber so weit von einander abstanden, dafs die abgeschraubte horizontal gehaltene Stimmgabel von oben so in die Oeffnung hinein bewegt werden konnte, dafs die über einander stehenden Zinken in eine lothrechte Ebene fielen. Bei Annäherung der Gabel tönten die Kasten zuerst mit der die Zinken äufserlich berührenden Luft, dann durch die zwischen den Zinken befindliche. Da nun diese sich verdichtet, wenn jene sich verdünnt und umgekehrt, so tritt bei dem Herabbewegen der Stimmgabel ein Punkt ein, wo der er-

regte Ton verschwindet. Dieser Gegensatz der innern und äufsern Luft findet in gleicher Weise für den Grundton und seine Beitöne statt. Schlägt man daher die Stimmgabel so an, dafs mit dem Grundton einer oder mehrere Obertöne laut mitklingen, so verschwinden sämmtliche an der Stelle, wo der Grundton unhörbar wird.

Die Anwendung der Interferenz ist ein geeignetes Mittel um andere Eigenthümlichkeiten des Tones auch für Ohren, welche geringe Unterschiede der Tonhöhe nicht zu beurtheilen vermögen, bemerkbar zu machen.

W. Weber hat gezeigt, dafs ein und dieselbe Saite, abgesehen von allen Flageolettönen, nicht blofs einen Grundton giebt, sondern zwei und vielleicht mehrere, die direct nicht beobachtet werden können. Seebeck hat dann die Ansicht ausgesprochen, dafs diefs möglicher Weise bei den Saiten nicht von der Zusammenwirkung der Streifigkeit und Spannung herrühre, sondern davon, dafs der Querschnitt der Saite nicht kreisförmig sey, hierbei also die Erscheinungen sich geltend machen, welche neuerdings in den Lichtlinien mit glänzenden Knöpfen versehener elastischer Federn, deren Querschnitt nicht quadratisch, hervortreten. Die Bedingung eines solchen nicht quadratischen Querschnitts ist in der Regel bei den Stimmgabeln erfüllt. Erregt man daher diese, wenn sie auf einen Resonanzboden aufgeschraubt sind, durch Streichen vermittelst eines Violinbogens, so verändert man häufig unwillkührlich (oder kann es absichtlich) die durch die Zinken und den Violinbogen bestimmte Streichungsebene und giebt dadurch zu zwei etwas verschiedenen Schwingungssystemen Veranlassung. Erzeugt man nun mit einer so tönenden Stimmgabel durch eine andere ihr in der Höhe nahestehende zweite Schwebungen, so erhält man zwei Intervalle der Hörbarkeit, welche sich in ihrer Dauer etwas unterscheiden. In einem solchen Falle kann dann die im Moment der Stille sonst hervortretende höhere Octave völlständig verschwinden gegen den stärkern vom Grundton etwas verschiedenen tiefen Ton. Man hört dann die Schwebung im Maximum der Stärke als eine doppelte,

d. h. die Intensitätscurve nicht als eine einfach convexe sondern als eine Curve mit einer Einbiegung am convexen Scheitel.

X. *Vorläufige Notiz über Iodstickstoff; von Dr. C. Stahlschmidt.*

Bringt man Iodstickstoff mit Iodmethyl zusammen, so tritt bei einigermafsen erheblichen Massen Erwärmung ein. Nach einiger Zeit bildet sich eine braune Flüssigkeit, aus der sich ein pulverförmiger Körper ausscheidet. Bei weiterem Stehenlassen bilden sich Krystalle desselben Körpers, welche etwas dunkel gefärbt sind, sich schwer in kochendem Alkohol lösen und aus dieser Lösung in gelben speerförmigen Blättchen herauskrystallisiren.

Die ursprüngliche braune Mutterlauge liefert beim Abdampfen neue Mengen der gelben Substanz. Zuletzt krystallisirt aus derselben ein zweiter Körper heraus. Die Krystalle desselben sind grün und besitzen einen ausgezeichneten Glanz. Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen bin ich noch beschäftigt und enthalte mich vorläufig jeglicher Vermuthung. Wahrscheinlich werden sie uns einen Beitrag zur Feststellung der Formel des Iodstickstoffs liefern.

Berlin den 25. März 1862.

XI. *Bemerkungen über den Pulshammer;*

von G. Scoppewer,

Oberlehrer an der Ritterakademie zu Brandenburg a. d. Havel.

Das kleine Instrument, welches unter dem Namen »Pulshammer« in den physikalischen Cabinetten aufbewahrt wird, ist seiner Einrichtung nach bekannt genug, da die gewöhnlichen Lehrbücher der Physik seine Beschreibung hinreichend geben. Eben so ist bekannt, dafs der Gebrauch des fraglichen Instrumentes der seyn soll, die in demselben enthaltene Flüssigkeit durch die Wärme der Hand zum Sieden zu bringen. Es heifst z. B. darüber im physikalischen Lexicon von Marbach und Cornelius: »Hält man die Röhre horizontal und die Kugeln nach oben gerichtet, während sich der Weingeist in jeder Kugel etwa zur Hälfte befindet, so wird die Flüssigkeit, wenn man die eine Kugel mit der Hand umschliefst, sich nach der andern bewegen und heftig zu sieden beginnen.« Die Sache hat ihre Richtigkeit, nur ist an ein »Sieden« hier nicht zu denken.

Allerdings strömt die Flüssigkeit bei der oben bezeichneten Lage und Füllung aus der Kugel, welche in der Hand gehalten wird, vollständig nach der andern hinüber und geräth unmittelbar darauf in eine lebhafte, wallende Bewegung. Diese Bewegung dauert bei unveränderter Lage der Hand eine Weile gleichmäfsig fort, wird allmählich schwächer und hört endlich ganz auf, indem die Flüssigkeit wieder in die wagerechte Verbindungsröhre zurücksinkt und dann an einer bestimmten Stelle fast still steht. Aber bei genauer Beobachtung der wallenden Bewegung ist nicht zu verkennen, dafs der Grund derselben in nichts weiter liegt, als in dem Ueberströmen der in einer Kugel erwärmten und dadurch ausgedehnten Luft nach der andern Seite. Zuerst treibt die Luft die Flüssigkeit vor sich her, und zwar, wenn man die Kugel hält, mit solcher Heftigkeit, dafs dieselbe in einem Bogen sich über das Niveau der Flüssigkeit auf der

andern Seite erhebt. So wie der letzte Tropfen Flüssigkeit in die zweite Kugel übergetreten ist, folgen Luftblasen, deren Aufsteigen eine stofsweise Erschütterung der Flüssigkeit zur Folge hat. Hält man das Instrument so weit schief, dafs die Oeffnung der zuführenden Röhre nur noch wenig unter dem Niveau der Flüssigkeit bleibt, so sieht man nicht nur die Luftblasen auf ihrem ganzen Wege sehr deutlich, sondern auch den übrigen Theil der Flüssigkeit in Ruhe bleiben. Die durch die Hand erwärmte Luft kühlt sich bei und nach ihrem Durchgange durch die Flüssigkeit zwar ab, häuft sich aber allmählich über der Flüssigkeit so weit an, dafs sie bei ihrer Zusammendrückung der ausdehnenden Kraft der Wärme auf der andern Seite immer mehr das Gleichgewicht hält, und da die Temperatur der Luft auf der Seite der Hand endlich ziemlich constant wird, stellt sich auf beiden Seiten ein beständiger, gleichmäfsiger Druck her und die Flüssigkeit bleibt in Ruhe, während sie sich zum gröfseren Theile in der kalten Kugel und zum kleineren in der Röhre befindet.

Dafür, dafs man es bei dem vorliegenden Experimente nicht mit einem Sieden zu thun habe, spricht auch noch Folgendes:

1) Umschliefst man die Kugel nicht mit der Hand, sondern legt blofs einige Finger auf den Theil des Glases, welcher die über der Flüssigkeit befindliche Luft umschliefst, so dafs die Wärme der Hand zunächst nur der Luft, nicht der Flüssigkeit zu Gute kommt, so treten dieselben Erscheinungen ein, allerdings etwas später, aber doch so früh, dafs an eine wesentliche Erwärmung der Flüssigkeit nicht gedacht werden kann.

2) Läfst man die Flüssigkeit ganz in eine Kugel überlaufen und nimmt dann die leere in die Hand, so beginnt die wallende Bewegung augenblicklich und mit Heftigkeit, trotzdem dafs die Hand nun ganz gewifs blofs die Luft erwärmt hat.

3) Nimmt man, während die Flüssigkeit wieder auf beide Seiten gleichmäfsig vertheilt ist, das genau wagerecht

gehaltene Verbindungsrohr in die Hand oder in beide Hände, so bleibt alles in Ruhe.

4) Dreht man das Instrument in der Art um, dafs die Röhre wieder horizontal bleibt, die Kugeln aber nach unten hängen und nimmt nun eine derselben in die Hand, so bleibt die Flüssigkeit in Ruhe.

5) Es scheint überhaupt unmöglich zu seyn, auf die gewöhnliche Art der Luftverdünnung (Kochen der Flüssigkeit und Verschlufs des Gefäfses während des Kochens) den Luftraum so weit zu evacuiren, dafs die Wärme der Hand hinreichend wäre, die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen; wenigstens gelingt der Versuch mit einer Kochflasche nicht; und wenn er mit dieser nicht gelingt, kann er auch beim Pulshammer nicht gelingen, dessen zweite Kugel für die zu entscheidende Frage vollständig überflüssig ist und nur zum Irreleiten gedient hat.

6) Endlich kann man sich durch die Anwendung einer Spirituslampe leicht davon überzeugen, dafs die Erwärmung, welche am Pulshammer nothwendig ist, um ein wirkliches Sieden zu Stande zu bringen, die Wärme der Hand (etwa 27° R.) merklich übersteigt.

Es mag hierbei noch auf eine Nebenerscheinung aufmerksam gemacht werden. Wenn man bei der zuerst gegebenen Haltung des Pulshammers die Flüssigkeit aus der Kugel in der Hand nach der andern hinüber getrieben hat und die wallende Bewegung dort beginnt, fühlt man in der die erste Kugel haltenden Hand plötzlich eine ganz merkliche Erkältung der Handfläche. Anfangs nämlich, wenn die erwärmte Luft die Flüssigkeit durch die enge Röhre schiebt, kann sie sich nur langsam ausdehnen; sobald aber die ersten Luftblasen unmittelbar in die zweite Kugel treten können, geht die Ausdehnung der Luft rascher vor sich und deshalb sinkt die Temperatur.

Wenn es nun nach dem Vorhergehenden feststeht, dafs der Pulshammer bei seinem gewöhnlichen Gebrauch und seiner gewöhnlichen Construction nicht ein Sieden der Flüssigkeit bei geringer Wärme und vermindertem Luftdruck,

sondern nur die Bewegung der ausgedehnten Luft zeigt, so entsteht die Frage: Welche Rolle spielt denn überhaupt noch die Luftverdünnung? Treten alle Erscheinungen dann noch eben so ein, wenn man über der Flüssigkeit den vollen atmosphärischen Druck hat? Die Versuche ergeben darüber Folgendes.

Wenn man den Pulshammer mit Flüssigkeit und Luft gefüllt hat, ihn dann horizontal, die Kugeln nach oben hält und die Flüssigkeit auf beide Seiten vertheilt, so vermag man allerdings nicht mit der Wärme der Hand die ganze Flüssigkeit nach der andern zu treiben, um dort eine wallende Bewegung hervorzubringen; allein eine Bewegung findet statt, die erwärmte Luft giebt wenigstens einen Theil ihrer Füllung an die andere ab, und wenn zufällig Luftblasen im Verbindungsrohr waren, so steigen dieselben durch die Flüssigkeit in die Höhe, wenn auch in kleinern Mengen und gröfseren Intervallen, als wenn die Luft verdünnt wäre. Erwärmt man aber die erste Kugel nicht mit der Hand, sondern mit der Lampe, so tritt genau dieselbe Erscheinung, wie sie anfangs beschrieben wurde, ein, und zwar bei einer Temperatur, welche weit vom Siedepunkte der Flüssigkeit entfernt ist, so dafs auch hier über die Ursache der wallenden Bewegung ein Zweifel nicht stattfinden kann. Dafs in diesem Falle eine höhere Temperatur nöthig wird, um dieselbe Erscheinung zu Stande zu bringen, liegt in dem gröfseren Widerstande, welchen die dichtere Luft in der kalt gebliebenen Kugel der Zusammendrückung entgegensetzt.

XII. *Fluorescenz der Wärme;* von *Dr. O. Dammer.*

Der Fürst zu Salm-Horstmar hat in diesen Annalen (1861 No. 5) an die bekannte, schon von Melloni entdeckte, Thatsache erinnert, dafs die Sonnenstrahlen durch klares Eis hindurchgehen, ohne dasselbe zu schmelzen, dann aber, von einem Baumstamm zurückgeworfen, den Schnee, auf welchen sie nun fallen, schmelzen. Wenn hier eine Veränderung in der Wellenlänge der Wärmestrahlen eintritt, so scheint mir ein Gleiches folgender Erscheinung zu Grunde zu liegen.

Ein Waldweg bei Leipzig war in diesem Winter überschwemmt worden, auf dem Wasser schwammen in grofser Zahl Eichenblätter, welche, als Frost eintrat, in der ersten sich bildenden dünnen Eisschicht an der Oberfläche festgehalten wurden. Der Frost hielt an und bald war das etwa einen halben Fufs hoch stehende Wasser durchweg in Eis verwandelt. Später wurde die Witterung milder und an klaren Tagen wirkte die Februarsonne schon recht kräftig ein. An einem solchen Tage fand ich auf der beschriebenen Eisfläche, welche von der Sonne warm beschienen wurde, unter jedem Blatt eine Höhlung, die durch die ganze Eisschicht sich fortsetzte und genau die Form des Blattes wiederholte, wie wenn man mit einem Ausstecher von der Form des Eichenblattes das Eis durchstochen und die ausgestochene Masse fortgenommen hätte; das Blatt aber lag, wo es ursprünglich gelegen, an der Oberfläche der Eisdecke, und verschlofs die ausgethaute Höhlung so vollständig und genau, wie ein künstlich dazu gefertigter Deckel. Die kleinsten Einbuchtungen des Blattrandes waren bis zuletzt scharf ausgeprägt, die Höhlung aber nahm nach unten etwas an Gröfse zu, so dafs der Boden ein etwas gröfseres Eichenblatt hätte bilden können, aber mit einer dem oberen Blatt genau entsprechenden Randbildung.

Eine ähnliche Beobachtung, die er vor mehreren Jahren gemacht, hatte mir kürzlich Hr. Prof. Rofsmäfsler mitgetheilt; etwas Ueberraschenderes aber fand ich ganz in der Nähe. Auf den ersten Frost nämlich, welcher die auf dem Wasser schwimmenden Blätter in der sich bildenden Eisdecke hatte festfrieren lassen, war hier ein Steigen des Wassers, dann aber wieder Frost gefolgt, so dafs die Eisbildung fortdauerte und bald die ganze Wassermasse mit jener Eisdecke, die die Blätter enthielt in der Mitte, erstarrte. Hier nun fand sich unter dem Einflufs der thauenden Sonnenstrahlen die über den Blättern liegende etwa einen Zoll dicke klare Eisschicht unverändert, unter den Blättern aber jene oben beschriebenen Höhlungen ganz scharf ausgeprägt, wie in dem ersten Fall. Und hier glaube ich liegt ein ganz ähnlicher Fall, wie der von Melloni entdeckte, vor, welchen der Fürst zu Salm-Horstmar erwähnt.

XIII. *Ueber einige merkwürdige Erscheinungen bei dem Gewitter vom 26. April 1862; von J. Schneider in Düsseldorf.*

Unter den zahlreichen Gewittern während der Monate März und April d. J. zeichnete sich das am 26. April Abends 9 Uhr über den Horizont von Düsseldorf heraufgestiegene durch die Häufigkeit und Mannichfaltigkeit seiner Blitze besonders aus; es ist als das erste Sommergewitter dieses Jahres anzusehen, während die früheren entschieden den Charakter von Wintergewittern trugen. Bei seiner langen Dauer von mehr als einer Stunde, in welcher die Entladungen sehr rasch einander folgten, bot es dem Studium der verschiedenen Formen des Blitzes, worüber noch manche Unsicherheit herrscht, die günstigste Gelegenheit: vorläufig

beschränke ich mich auf die Mittheilung einiger Erscheinungen, die mir bis dahin unbekannt geblieben waren.

1. Bevor das Gewitter den Horizont überschritten, zeigte sich in der Gegend des Himmels, wo die Reflexblitze (das Wetterleuchten) am häufigsten, eine zwar schwache, aber auf dem dunkeln Hintergrunde deutlich wahrnehmbare *Erleuchtung der Luft*: diese strahlige Helligkeit dauerte ununterbrochen und unverändert so lange an, bis das Gewitter in eben diese Gegend heraufgestiegen war.

2. Ein scheinbar beinahe senkrecht herabfahrender *Linienblitz*, der etwa 25° am Himmel einnahm, *verschwand nicht plötzlich*, sondern *erlosch allmählich*; das Licht blieb nämlich nicht in allen Theilen gleichmäfsig, sondern wurde allmählich in der Art schwächer, dafs der Strahl abwechselnd hellere und dunklere Partien zeigte, die nach und nach erloschen, bis nur mehr einzelne getrennte Fünkchen blieben, die zuletzt verglommen; die ganze Dauer betrug mindestens eine Sekunde. Das Phänomen erinnerte mich an eine Beobachtung Munke's (Gehler, Bd. I, S. 1000), welcher einen solchen Blitzstrahl »in lauter kleine Kügelchen sich auflösen« sah.

3. Als sich das Gewitter bald nach 10 Uhr verzogen, bedeckte sich der Himmel mit vielen, sehr dünnen cirrusartigen Wölkchen, durch welche selbst die kleineren Sterne noch gut sichtbar waren; *diese Wölkchen leuchteten sämmtlich mit einem weifslichen Lichte.* Im Osten blitzte es anhaltend, und das leuchtende Gewölk konnte über eine halbe Stunde beobachtet werden, bis es durch dichtere Wolken, welche nach und nach darunter herzogen, gröfstentheils verdeckt wurde. Bekanntlich sind solche sehr feine leuchtende Wölkchen nicht selten auch bei Nordlichtern wahrgenommen worden.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Stallschreiberstrafse 47.

III.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

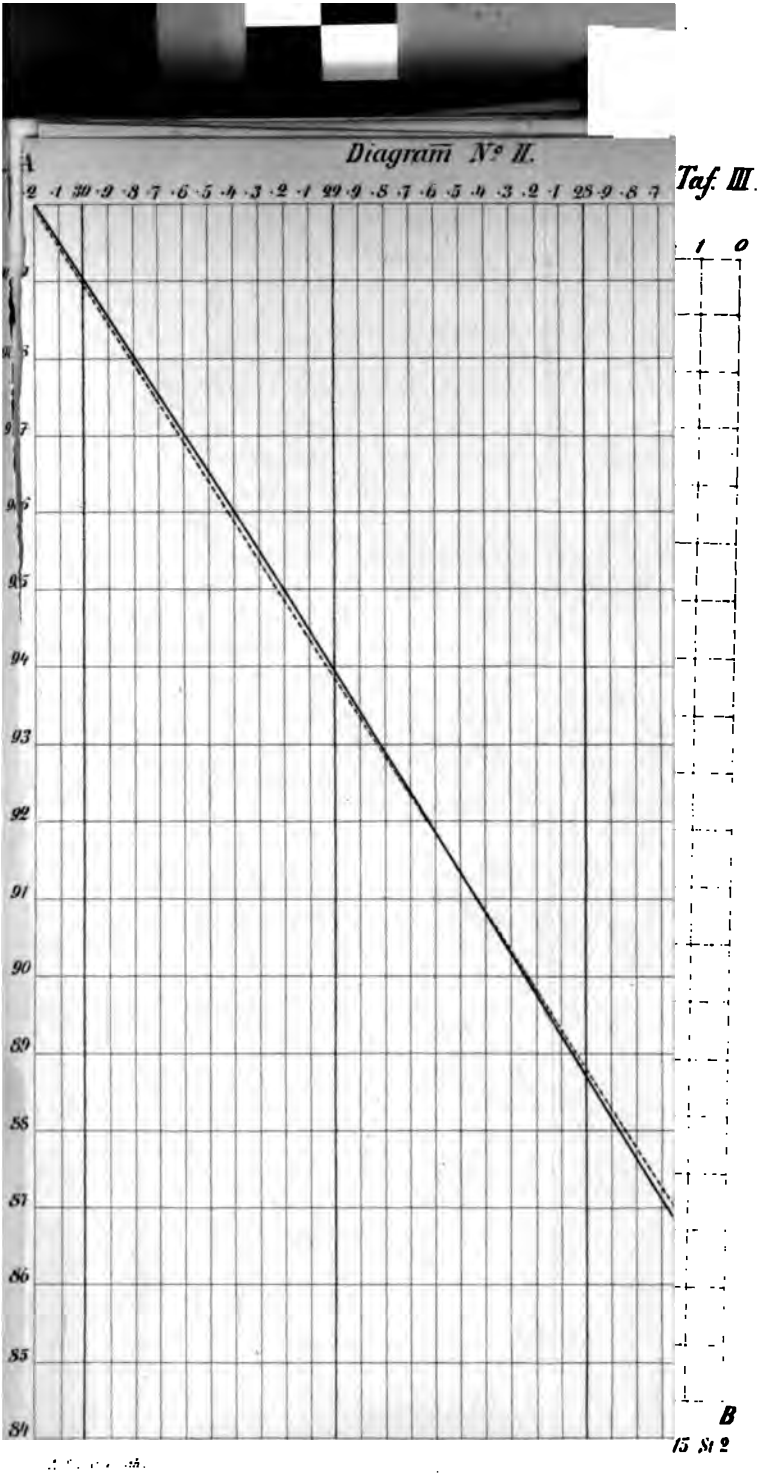


Diagram N° II.
Taf. III.
A
B
2 1 30 9 8 7 6 5 4 3 2 1 29 9 8 7 6 5 4 3 2 1 28 9 8 7
1 0
97
96
95
94
93
92
91
90
89
88
87
86
85
84

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

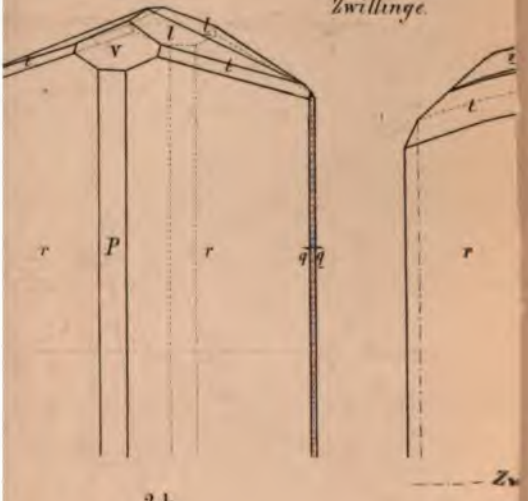
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

Titanit von Laach.

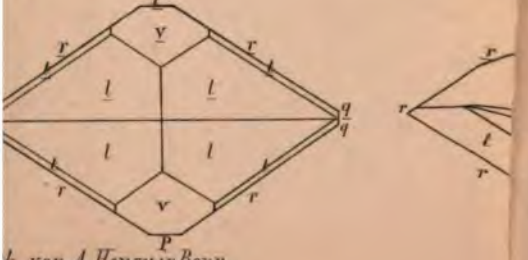
1a. *Einfacher Krystall.*

2a.

Zwillinge.



2b.



h. von A. Henry in Bonn

Wsrige Lö
re u. Jnd
Letzere i

Fi
ls
Pik
Dunk
mit sek
re. *Stich*

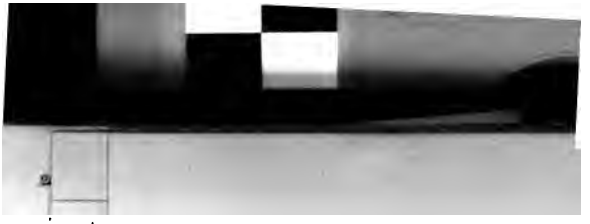
oholisch
tallisirt
viel Pi

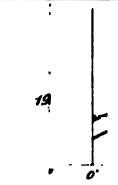
Pik
Dunk

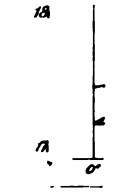
u. Mure
d.
erd. Ammon

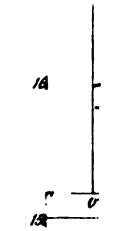
Farb
Ro
Violet
Sehr dun

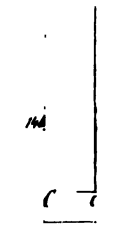
THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

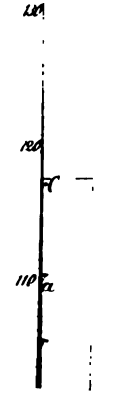






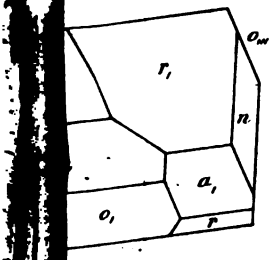


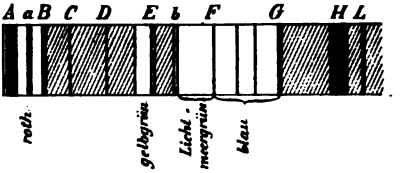




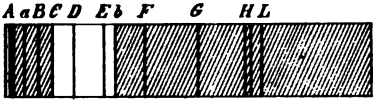
THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS


r_1
o_{III}
n
a_1
o_1
r


A a B C D E b F G H L
roth
gelbgrün
Licht-
maergrün
blau

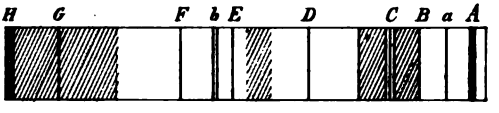
11.

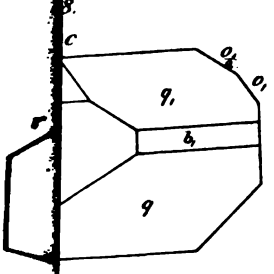

A a B C D E b F G H L

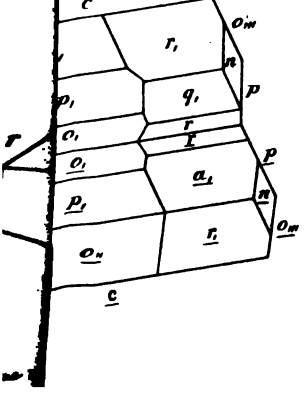
12.

A a B C D E b F G H L M

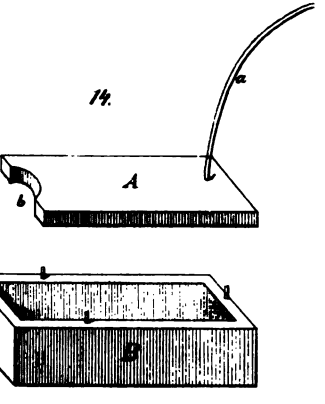
13.

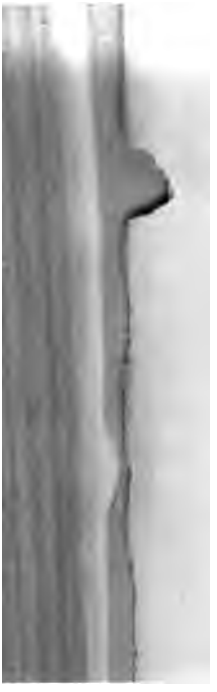

H G F b E D C B a A

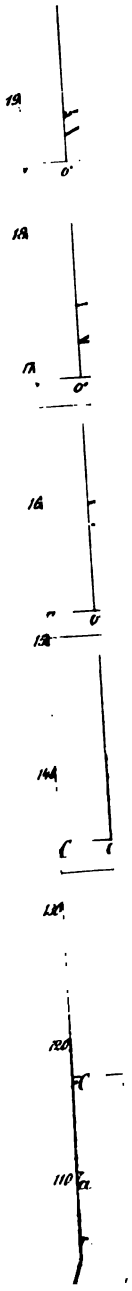

c
o_{II}
o_1
q_1
b_1
q
r

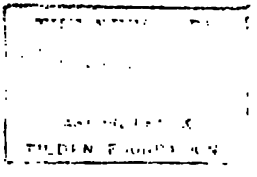

c
o_{III}
r_1
n
p
p_1
q_1
r
r
o_1
a_1
p_1
o_{II}
r_1
c

14.


a
A
b
B

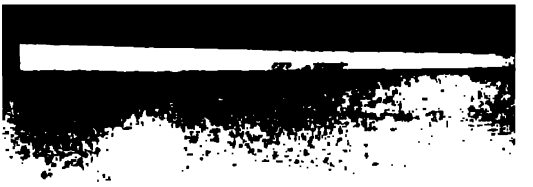


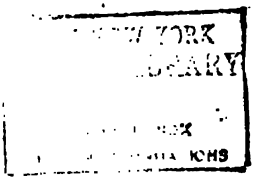

19
0°
18
17
0°
16
0
15
14
120
110



[redacted]

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS




YORK
ARY